n d'ordre

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir le titre de docteur de specialité en

METALLURGIE

par

Daniel BRUNAUD

—— • ——

Etude de la structure cellulaire des alliages aluminium fer

—— • ——

soutenue le 10 avril 1973 devant la commission d'examen

M. E. BONNIER — président

MM. F. DURAND
J. MORICEAU — examinateurs
M. WINTENBERGER

n d'ordre

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir le titre de docteur de specialité en

METALLURGIE

par

Daniel BRUNAUD

—— • ——

Etude de la structure cellulaire des alliages aluminium fer

—— • ——

soutenue le 10 avril 1973 devant la commission d'examen

M. E. BONNIER — président

MM. F. DURAND
J. MORICEAU
M. WINTENBERGER — examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel Cau

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques pures
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de dermatologie et syphilligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
	GALISSOT François	Mathématiques pures
MM.	GALVANI Octave	Mathématiques pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Mle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Sémiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	HANO JUN-ICHI	Mathématiques pures
M.	STEPHENS Michaël	Mathématiques appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BEAUDOING André	Pédiatrie
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE (suite)

MM.	GAVEND Michel	Pharmacologie	MM.	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique		REVOL Michel	Urologie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie		REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	GLENAT René	Chimie organique		ROBERT André	Chimie papetière
	HACQUES Gérard	Calcul numérique		DE ROUGEMONT Jacques	Neurochirurgie
	JANIN Bernard	Géographie		SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
Mme	KAHANE Josette	Physique		SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique		SIBILLE Robert	Construction mécanique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie		SIROT Louis	Chirurgie générale
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique	Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mle	AGNIUS-DELORS Claudine	Physique pharmaceutique	MM.	KAHANE André	Physique générale
	ALARY Josette	Chimie analytique		KUHN Gérard	Physique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie		LACOUME Jean-Louis	Physique
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie	Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
	ARMAND Yves	Chimie	MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	BEGUIN Claude	Chimie organique		LE JUNTER Noël	Electronique
	BELORIZKI Elie	Physique		LEROY Philippe	Mathématiques
	BENSAKEN Claude	Mathématiques appliquées		LOISEAUX Jean-Marie	Physique nucléaire
	BILLET Jean	Géographie		LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)		LUU DUC Cuong	Chimie organique
	BLOCH Daniel	Electrotechnique		MACHE Régis	Physiologie végétale
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)		MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie		MARECHAL Jean	Mécanique
	BOUVARD Maurice	Mécanique des fluides		MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)		MAYNARD Roger	Physique du solide
	BRUGEL Lucien	Energétique		MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	BUISSON Roger	Physique		MICOUD Max	Maladies infectieuses
	BUTEL Jean	Orthopédie		MOREAU René	Hydraulique (INP)
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale		NEGRE Robert	Mécanique
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse		PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	CHIAVERINA Jean	Biolohie appliquée (EFP)		PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	CHIBON Pierre	Biologie animale		PEFFEN René	Métallurgie
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique		PELMONT Jean	Physiologie animale
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale		PERRET Jean	Neurologie
	CONTE René	Physique		PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	COULOMB Max	Radiologie		PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
	CROUZET Guy	Radiologie		PHELIP Xavier	Rhumatologie
	DURAND Francis	Métallurgie	Mle	PIERY Yvette	Biologie animale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)	MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie		RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale		RENAUD Maurice	Chimie
	GENSAC Pierre	Botanique		RICHARD Lucien	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie	Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques appliquées	MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale		SHOM Jean-Claude	Chimie Générale
	HOLLARD Daniel	Hématologie		STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et médecine préventive		STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	IDELMAN Simon	Physiologie animale		VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées
	IVANES Marcel	Electricité		VEILLON Gérard	Mathématiques appliquées (INP)
	JALBERT Pierre	Histologie		VIALON Pierre	Géologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques pures		VOOG Robert	Médecine interne
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide		VROUSSOS Constantin	Radiologie
	JULLIEN Pierre	Mathématiques pures		ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité	MM.	SIDNEY STUARD	Mathématiques pures
	CHEEKE John	Thermodynamique		YACOUD Mahmoud	Médecine légale
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques			

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie	Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

A mes parents,

A ma femme,

A mes enfants,

REMERCIEMENTS

-=-=-=-

Cette étude, entreprise dans le cadre d'un contrat D.G.R.S.T., a été réalisée au Centre de Recherches de la Branche Aluminium de Péchiney Ugine Kuhlmann, à Voreppe. Je suis reconnaissant à la Direction du Centre qui m'a donné cette possibilité et a mis à ma disposition d'importants moyens.

Ce travail a été effectué sous la direction de M. F. DURAND, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Grenoble ; il a toujours suivi avec intérêt le développement de ces recherches et je lui exprime ma profonde gratitude.

Je prie M. M. WINTENBERGER, Chef du Service des Etudes Structurales, de bien vouloir accepter l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir facilité grandement le début de ces recherches par ses conseils.

M. J. MORICEAU avait la responsabilité scientifique du contrat. Les nombreuses discussions que j'ai eues avec lui, ses critiques très objectives ont grandement contribué à l'avancement de ce travail. Qu'il soit assuré de ma sincère reconnaissance.

Monsieur le Professeur BONNIER m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ma thèse. Je le prie d'accepter mes remerciements les plus sincères.

Il me reste l'agréable devoir d'adresser l'expression de mes plus vifs remerciements à M. M. MEGNOT sans qui la partie technique de ce travail n'aurait pu être menée à bien, à M. A. ARGELES dont l'expérience en métallographie a beaucoup facilité ma tâche, à Mme C. FINET qui a dactylographié ce mémoire.

Je tiens aussi à remercier mes amis et le personnel du Centre qui me sont toujours venus en aide avec sympathie et efficacité.

INTRODUCTION GENERALE

Les alliages d'aluminium industriels de transformation sont, pour la plupart, obtenus par un procédé de coulée continue.

L'aluminium commercial de titre 99,5 %, solidifié de cette manière, a une structure constituée de grains allongés dans la direction de solidification. L'intérieur de ceux-ci est formé d'aluminium contenant en solution solide des impuretés (fer, silicium) et de composés intermétalliques qui sont disposés dans les grains de manière que la structure de ceux-ci, observée sur des coupes perpendiculaires à la direction de solidification, semble cellulaire, légèrement dendritique. La teneur de chacune des impuretés mesurée par microsonde varie d'un point à l'autre des grains.

Ce mode de ségrégation est important car il conditionne les propriétés du métal après solidification.

Pour comprendre la formation de cette structure et mieux connaître le mécanisme des ségrégations, nous avions pensé qu'il était intéressant de commencer par l'étude de la structure cellulaire. Pour cela nous avons réalisé un système de solidification unidirectionnelle. Celui-ci nous permet de mesurer indépendamment les paramètres de solidification (vitesse de solidification, gradients thermiques dans le liquide et le solide au voisinage du front de solidification).

Cette étude a été réalisée principalement avec des alliages binaires aluminium-fer pour les raisons suivantes :

- le fer est l'impureté de base de tous les alliages d'aluminium. Sa répartition dans la solution solide a des conséquences importantes sur toutes les propriétés ;

- le coefficient de partage k entre le solide et le liquide est faible, de l'ordre de 0,03 (1). Dans ces conditions, la teneur en soluté du solide formé est faible, celle du liquide augmente rapidement. Ceci rend les ségrégations très sensibles à la morphologie du front de solidification. D'autre part k est constant jusqu'à la température de l'eutectique (1) ;

- le coefficient de diffusion à l'état solide du fer dans l'aluminium est assez faible (de l'ordre de 10^{-9} cm^2 s^{-1} à 630° C). Cette propriété permet d'espérer qu'il n'y a pas de modification très sensible des distributions de concentration entre le moment où elles ont été formées et celui de l'observation.

...

Avant d'étudier la structure cellulaire, nous avons été obligés de vérifier ou de mesurer :

- les valeurs des coefficients de partage du fer et du titane dans l'aluminium. Nous avons pour cela utilisé une méthode qui a fait l'objet d'un compte rendu à l'Académie des Sciences (2) ;

- les valeurs des coefficients de diffusion à l'état liquide du fer et du titane. Ils ont été déduits des courbes de concentration mesurées en fonction de la distance solidifiée lors d'expériences de solidification avec un front plan.

Nous exposerons notre travail selon le plan suivant :

CHAPITRE I : Four de solidification unidirectionnelle.

CHAPITRE II : Mesures de faibles concentrations en solution solide à l'aide de la microsonde.

CHAPITRE III : Zone intermédiaire entre liquide et solide. Application à la mesure du coefficient de partage.

CHAPITRE IV : Répartition du soluté à l'état solide en absence de convection. Mesure du coefficient de diffusion du soluté à l'état liquide.

CHAPITRE V : Structure cellulaire.

CHAPITRE VI : Conclusion.

CHAPITRE I : FOUR DE SOLIDIFICATION UNIDIRECTIONNELLE

Dans ce chapitre nous décrivons le dispositif utilisé au cours de cette étude pour obtenir les échantillons solidifiés avec un front plan, puis cellulaire.

1°/ Domaine d'utilisation

Depuis les études de RUTTER et CHALMERS (3), il est bien connu que la structure cellulaire apparait au moment où l'on atteint le régime permanent, pour des valeurs particulières des paramètres de solidification (vitesse V, gradient thermique dans le liquide G au voisinage du front de solidification). Ces valeurs sont telles que la relation suivante soit vérifiée :

$$G/V < \frac{m}{D} \cdot \frac{(1-k)}{k} \cdot C_o \qquad (1)$$

m est la pente du liquidus considéré, D le coefficient de diffusion du soluté dans le liquide, k le coefficient de partage, C_o la composition moyenne de l'alliage solidifié.

Dans le système Al-Fe, nous verrons que la valeur de k est voisine de 0,03. Pour conserver la possibilité de doser des concentrations kCo du solide, il est nécessaire de choisir des concentrations moyennes Co du liquide correspondant qui ne soient pas inférieures à 0,1 % de fer dans l'aluminium. La valeur du coefficient de diffusion a été mesurée à 8.10^{-6} cm^2/s par UEMURA (4). Ainsi, le rapport G/V qui correspond à la structure cellulaire à l'apparition du régime permanent vaut $1,2.10^7$.Co. Pour un alliage de composition Co égale à 0,1 %, solidifié à la vitesse de 1 cm par heure, la valeur du gradient doit donc être de 300° C par cm environ.

Compte tenu de la solubilité maximale du fer dans l'aluminium (0,052 %), inférieure à la concentration moyenne de l'alliage (0,1 %), la teneur du liquide près du front atteindra la valeur eutectique avant le régime permanent. Néanmoins cette valeur de 300° C/cm donne l'ordre de grandeur des gradients maximum à obtenir.

Dans le choix du dispositif de solidification, nous avons eu le souci d'éviter la convection dans le liquide. Cette condition est satisfaite d'après COLE (5) si l'on utilise un creuset de petit diamètre, placé verticalement, la partie liquide de l'échantillon au-dessus du solide. Cette disposition permet l'équilibre mécanique du liquide dont la densité varie avec la température. En effet, dans ce cas, les zones liquides les plus denses se trouvent à la partie inférieure près du front de solidification.

Montage expérimental

Au centre : générateur haute-fréquence et dispositif de solidification

A droite : enregistreur pour la mesure du gradient dans le liquide.

Extrême droite : système de régulation à triple action et enregistrement de la variation de température de la source chaude dans le creuset.

Figure 1

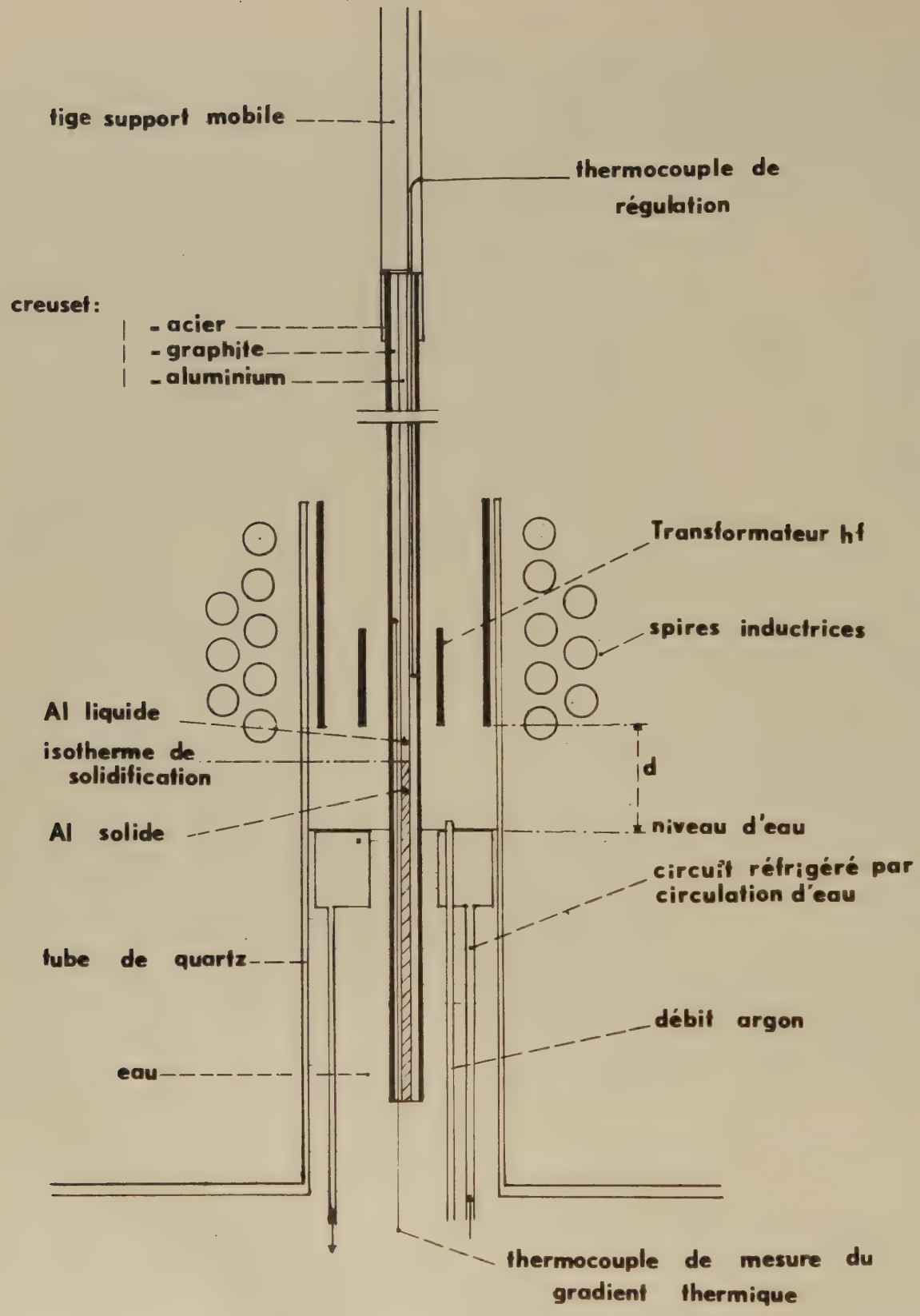


Figure 2 - Schéma du dispositif de solidification

2°/ Réalisation

La photographie de la figure 1 montre l'ensemble de l'appareil de solidification que nous allons décrire à l'aide du schéma de la figure 2. Il comprend un creuset, un dispositif de chauffage, un système de refroidissement, un dispositif de déplacement.

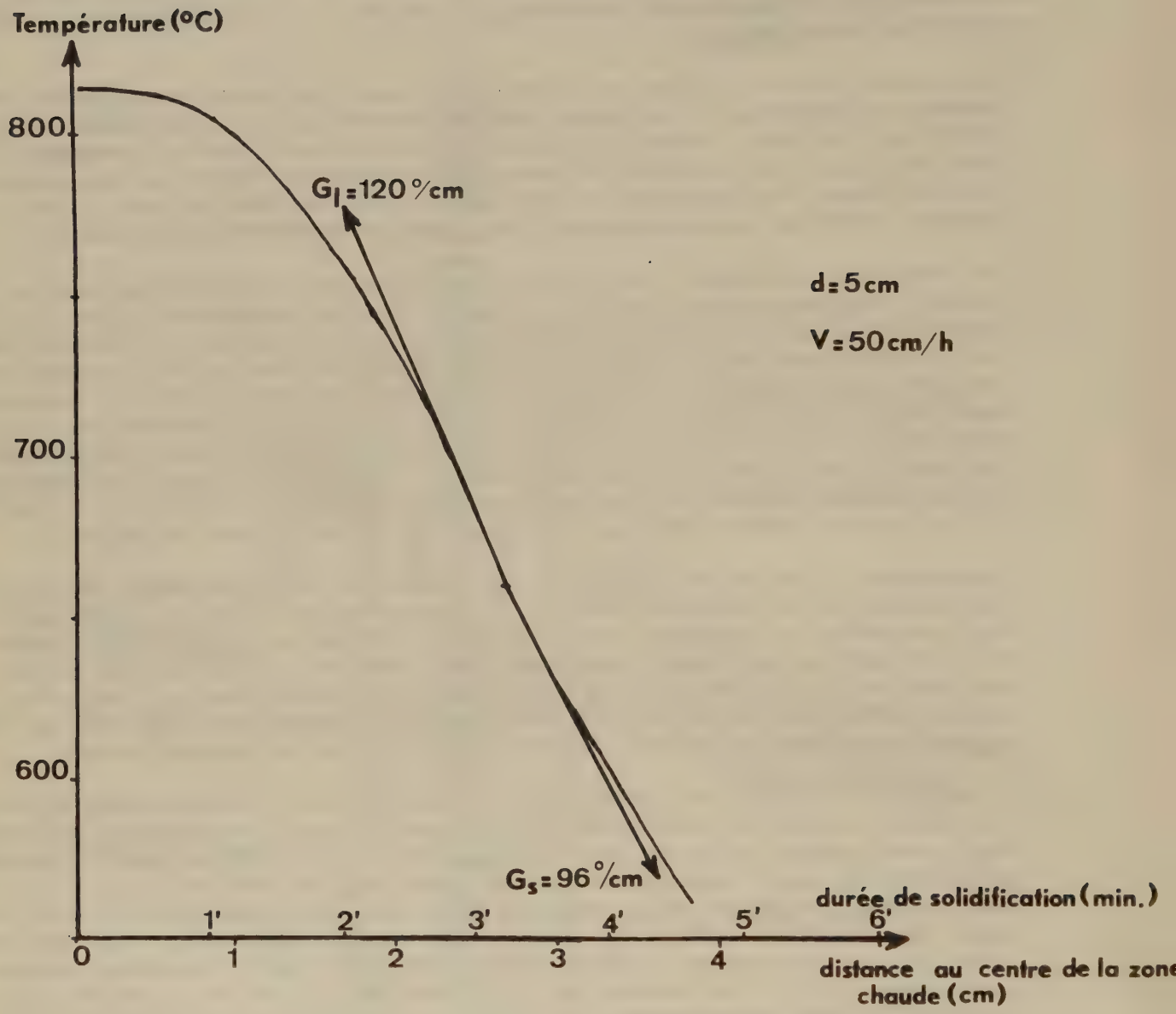
- le creuset est un cylindre en graphite de pureté nucléaire, de diamètre extérieur 6 millimètres. Il est percé intérieurement sur toute sa longueur (30 centimètres) d'un trou central de diamètre 4 millimètres destiné à contenir la tige d'alliage. Un tube d'acier inoxydable d'épaisseur 1 millimètre entoure le graphite et le protège de l'oxydation au cours du passage dans la zone chaude. Le contact graphite-acier inoxydable est assuré par un ciment.

- ce creuset est disposé à l'extrémité d'une tige verticale mobile. Son déplacement s'obtient par un système vis sans fin-écrou entraîné à l'aide d'un moteur par l'intermédiaire d'un réducteur. Le moteur choisi, de marque AXEM, est à aimant permanent, entre-fer plan et bobinage lamellaire. Le temps nécessaire pour atteindre sa vitesse nominale est inférieur à la milliseconde. La vitesse de rotation est une fonction de la tension d'alimentation. En faisant varier cette tension, on obtient de façon continue toutes les vitesses de translation du creuset comprises entre 1 et 180 cm par heure. Ce dispositif de commande permet de réguler par contre-réaction la vitesse de rotation à l'aide d'une génératrice tachymétrique montée sur l'arbre du moteur.

- le système de chauffage fonctionne par induction haute fréquence. Le courant est fourni par un générateur dont la puissance est de 8 kW et la fréquence de 1 mégahertz. Le couplage sur le creuset s'effectue par une double spire et un transformateur haute fréquence (four intégral). Ce dispositif permet de localiser la transmission de l'énergie électromagnétique sur une très faible partie du creuset appelée zone chaude. En disposant cette zone au voisinage du système de refroidissement, nous obtenons un gradient élevé.

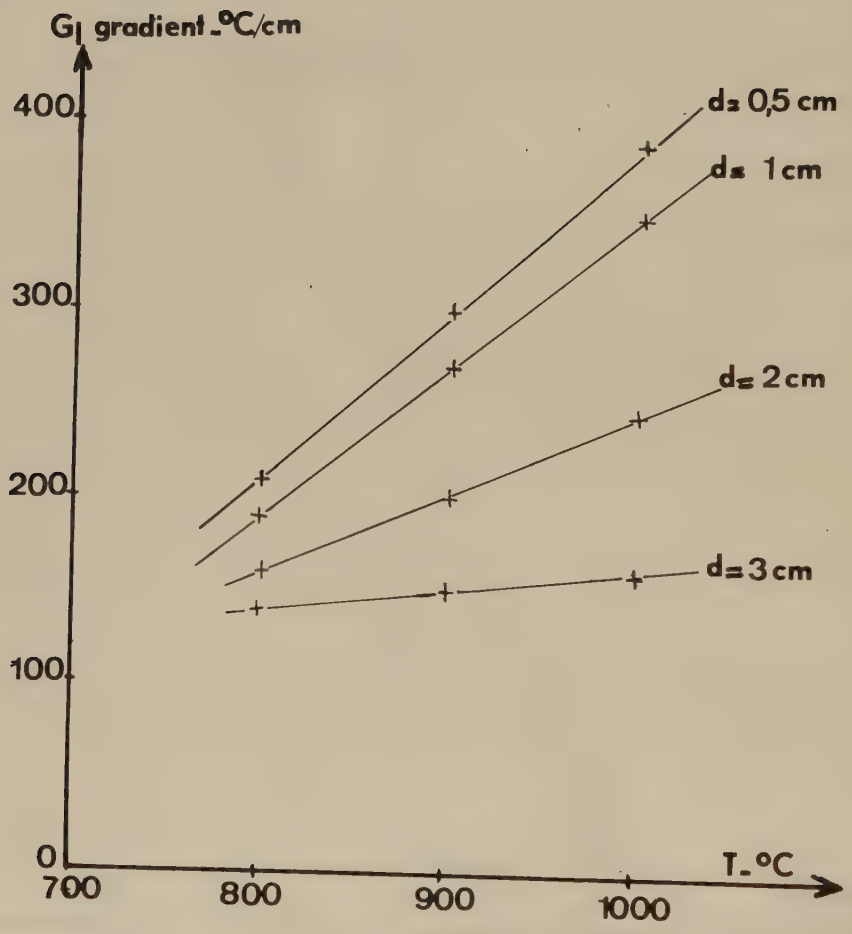
  La valeur de ce gradient thermique doit être maintenue fixe au cours du déplacement du creuset. Elle dépend de la stabilité de la température maximale de la zone chaude. Celle-ci est maintenue constante en asservissant l'énergie du générateur par l'intermédiaire d'un thermo-couple fixe par rapport à la zone chaude. Ce thermo-couple chromel-alumel est placé dans une gaine d'inconel de diamètre 0,5 mm. Elle coulisse au cours du déplacement dans une rainure du tube de graphite. Le dosage de l'énergie à fournir par le générateur pour compenser une fluctuation de température est assuré par un régulateur à triple action (proportionnelle, intégrale, dérivée). Après une longue période de réglages et d'étalonnages, nous avons réussi à maintenir la température de la zone chaude du creuset à ± 0,5° C.

...



Détermination graphique des gradients thermiques dans le solide et le liquide. Vitesse de solidification 50 cm/h.

Figure 3



Valeurs du gradient thermique G dans le liquide en avant du front de solidification en fonction de la température de la zone chaude et de la distance **d** .

Figure 4

- Le dispositif de refroidissement est constitué par une cuve d'eau à niveau constant dans laquelle la partie inférieure du creuset est immergée. La température de l'eau est maintenue constante à l'aide d'un serpentin de cuivre réfrigéré qui évacue la chaleur transmise par le creuset au cours de sa translation.

  Cet ensemble de dispositifs permet d'obtenir une valeur du gradient thermique constante au cours du déplacement du creuset.

3°/ Résultats obtenus

Un thermo-couple chromel-alumel gaîné d'inconel de diamètre 0,5 mm est cimenté dans une raînure longitudinale du graphite. Son extrémité dénudée est disposée dans un trou perpendiculaire à l'axe du creuset de façon à être très proche de l'échantillon.

L'enregistrement en fonction du temps de la variation de la température fournie à l'aide de ce thermo-couple permet de mesurer la valeur des gradients thermiques dans les parties liquide et solide de l'échantillon, de part et d'autre du front de solidification. Nous avons vérifié que les valeurs du gradient ainsi mesurées étaient identiques à celles obtenues en disposant un thermo-couple au centre de l'échantillon.

La figure 3 montre la courbe de refroidissement obtenue pour une vitesse de solidification de 50 cm par heure. Les valeurs des gradients thermiques dans le solide et le liquide, de part et d'autre du front de solidification, sont respectivement de 96 et 120° C par cm.

Ce mode de détermination du gradient thermique par la méthode de la tangente ne permet pas d'obtenir une grande précision. Nous l'avons estimée à environ 15 % en valeur relative en faisant plusieurs déterminations sur un même enregistrement.

Nous pouvons faire varier la valeur du gradient G_l à l'aide de l'un des deux paramètres suivants :

- la distance d entre la zone chaude et le refroidisseur ;
- la température maximale de la zone chaude.

La figure 4 donne la valeur des gradients mesurés pour différentes distances d en fonction de la température maximale de la zone chaude. Nous constatons que pour une distance fixe G_l décroît linéairement avec la température. Pour une température constante, la valeur du gradient diminue quand la distance augmente, une partie importante de l'énergie thermique étant émise latéralement par le creuset sous forme de rayonnement.

CHAPITRE II : MESURE DES FAIBLES CONCENTRATIONS EN SOLUTION SOLIDE A L'AIDE DE LA MICROSONDE

Nous avons étudié en détail les ségrégations produites au cours de la solidification grâce au microanalyseur à sonde électronique. La microsonde permet d'analyser un petit volume de matière. Ce volume varie de 1 à 20 micron-cube suivant l'énergie des électrons qui frappent la cible.

La solubilité maximale du fer en solution solide dans l'aluminium est voisine de 0,052% et nous avons besoin de mesurer des teneurs à partir de 0,003 %. Ceci a nécessité d'améliorer les performances de l'appareil CAMECA MS 46 dont nous disposons.

1°/ Technique de mesure par microanalyse

a) Principe - Discussion du facteur correctif

Un faisceau d'électrons est focalisé sur la surface à analyser. Il excite tous les atomes de l'échantillon et ceux-ci émettent un rayonnement X de longueur d'onde caractéristique des éléments de la cible. - les photons X du rayonnement de l'élément à doser sont sélectionnés par un monochromateur et transmis par diffraction vers un compteur proportionnel - Une chaîne de comptage permet de connaître le nombre X d'impulsions délivrées par ce compteur pendant une certaine durée t . Ces impulsions sont la somme de celles dues au rayonnement caractéristique et celles, X_o, provenant du bruit de fond.

On définit un taux de comptage moyen N-no du rayonnement caractéristique égal à $N\text{-}no = (X-X_o)/t$. Il y a proportionnalité entre la concentration C d'un élément dans le volume analysé et le taux de comptage moyen N-no de son rayonnement caractéristique. Il y a aussi proportionnalité en première approximation entre C et le taux de comptage caractéristique. L'utilisation d'un témoin de concentration Co connue permet d'écrire :

$$\frac{C}{Co} = r\,\frac{N\text{-}no}{No\text{-}no}$$

No-no correspond au taux de comptage moyen obtenu avec l'échantillon de concentration Co connue. r représente un facteur correctif, destiné à compenser les différences d'absorption, de numéro atomique et de fluorescence entre le témoin et l'échantillon.

...

La valeur de r dépend surtout de l'écart entre la concentration Co du témoin et celle que l'on veut déterminer. Elle est proche de l'unité si Co et C sont du même ordre de grandeur. Nous avons donc choisi,comme valeur de Co, une composition située au centre de notre intervalle de mesure compris entre 0 et 0,05 % de fer dans l'aluminium. L'échantillon témoin a été élaboré par coulée continue, recuit 4 mois à 650° C pour faire disparaître les ségrégations. Nous avons vérifié par microscopie optique qu'il ne contenait pas de particules du constituant intermétallique $FeAl_3$. Le microanalyseur nous a permis de constater que sa teneur était homogène. La composition moyenne en fer déterminée par absorption atomique est de 0,027 % avec une incertitude relative de 3 % au seuil de probabilité de 99,8 %.

Nous avons déterminé la valeur de no avec un échantillon d'aluminium ne contenant pas de fer et moins de 0,005 % d'autres impuretés.

b) Valeur du facteur correctif r :

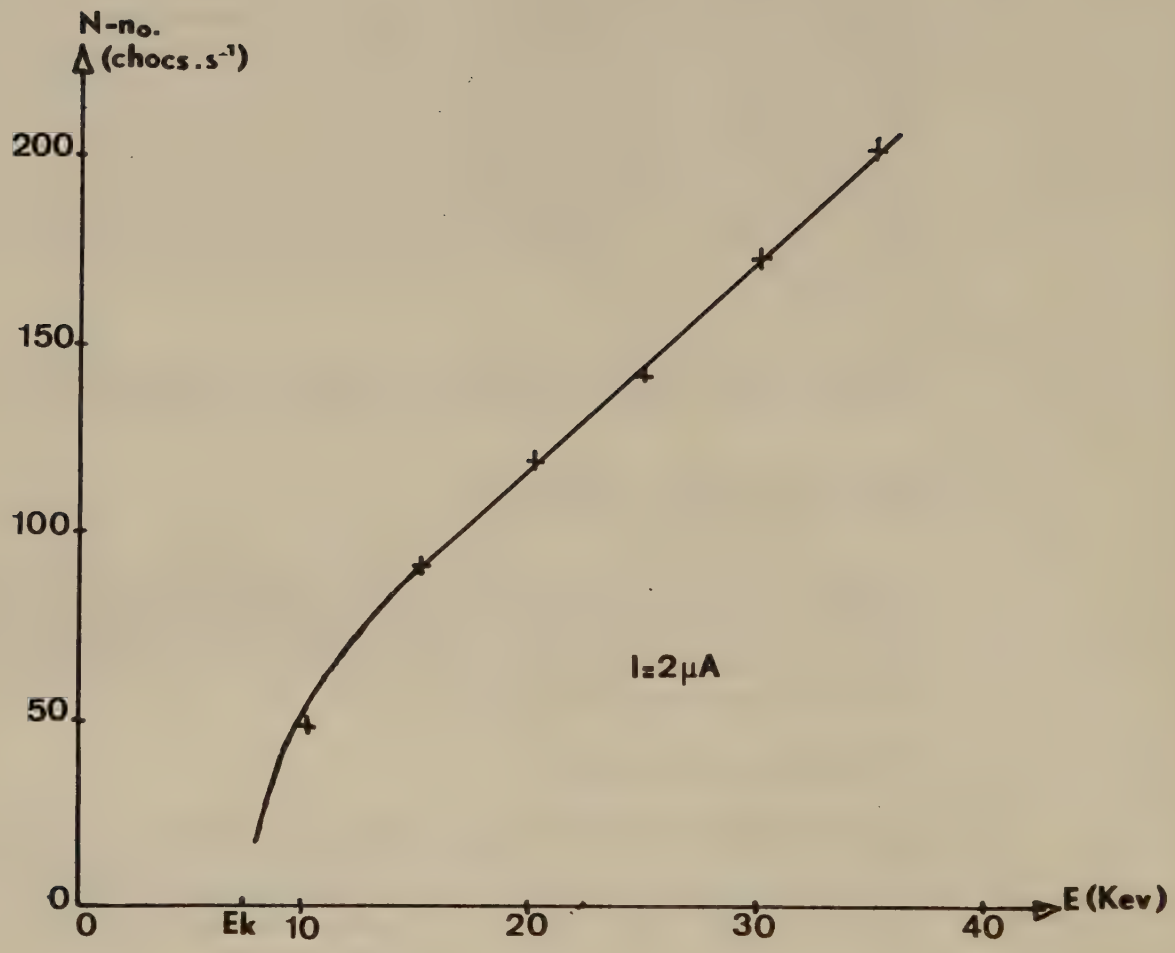
La valeur de r et sa variation en fonction de la concentration ont été calculées par un ordinateur avec un programme spécial de MORICEAU (6) établi à partir d'un modèle de correction dû à PHILIBERT (7). r est le produit de trois termes correctifs, dont nous allons détailler la signification et les variations.

- correction d'absorption

Le rayonnement X,créé dans la masse de l'échantillon,traverse une distance dans le métal avant d'émerger à la surface. Au cours de ce passage le rayonnement est absorbé par les atomes du métal traversé. La correction d'absorption est destinée à compenser cette atténuation de l'intensité quand elle est différente dans l'échantillon et le témoin.

La distance traversée est identique dans le cas du témoin et de l'échantillon si l'on utilise la même énergie des électrons.

Le coefficient d'absorption massique dont la valeur dépend de la concentration en soluté peut être différent suivant la teneur de l'échantillon. L'incidence de cette variation est faible sur la valeur du terme correctif d'absorption, l'écart relatif de r au voisinage de l'unité est de 10^{-4} quand la concentration à doser varie de 0 à 0,05 % de fer dans l'aluminium.



Variation du taux de comptage caractéristique $(N_0 - n_0)$ en fonction de l'énergie des électrons incidents (en KeV) pour une intensité du faisceau électronique égale à 2 μA.

Figure 5

- correction de numéro atomique

Dans le volume analysé, le rayonnement X est engendré par collision et transfert d'énergie des électrons aux atomes de soluté.

Ce transfert dépend de la section efficace d'ionisation des atomes, qui est fonction du numéro atomique moyen de la cible, donc de la concentration. La production de rayonnement est différente dans l'échantillon et le témoin. Ceci est compensé par la correction dite de numéro atomique. Si l'on calcule sa variation par rapport à l'unité, pour des teneurs de 0 et 0,05 % de fer, on constate une variation relative voisine de 5.10^{-4}, le témoin étant le même dans les deux cas.

- correction de fluorescence

La fluorescence correspond à l'excitation supplémentaire des atomes de soluté dans le témoin ou l'échantillon par absorption, soit de l'énergie des photons d'un autre rayonnement, soit de l'énergie du rayonnement de fond continu. Dans le premier cas, le rayonnement de l'aluminium n'est pas absorbé par les atomes de fer. Pour le second cas, HENOC(8), BLETTRY(9) ont montré que cette contribution au phénomène de fluorescence était négligeable pour les valeurs des concentrations que nous avons à doser.

- conclusion

En utilisant l'étalon de 0,027 % de fer, pour doser nos échantillons solidifiés, la valeur de r est égale à l'unité. Ses variations, en fonction de la concentration dans le volume d'analyse, sont négligeables quelle que soit l'énergie des électrons incidents.

2°/ Conditions opératoires

Nous avons déterminé les conditions opératoires pour lesquelles, compte tenu du caractère aléatoire du rayonnement X, nous obtenons la sensibilité la plus grande et une précision acceptable, pour mesurer de faibles teneurs en fer.

a) Sensibilité

Elle s'exprime par le rapport (N-no)/C du taux de comptage moyen du rayonnement caractéristique d'un élément à la concentration C de l'échantillon analysé.

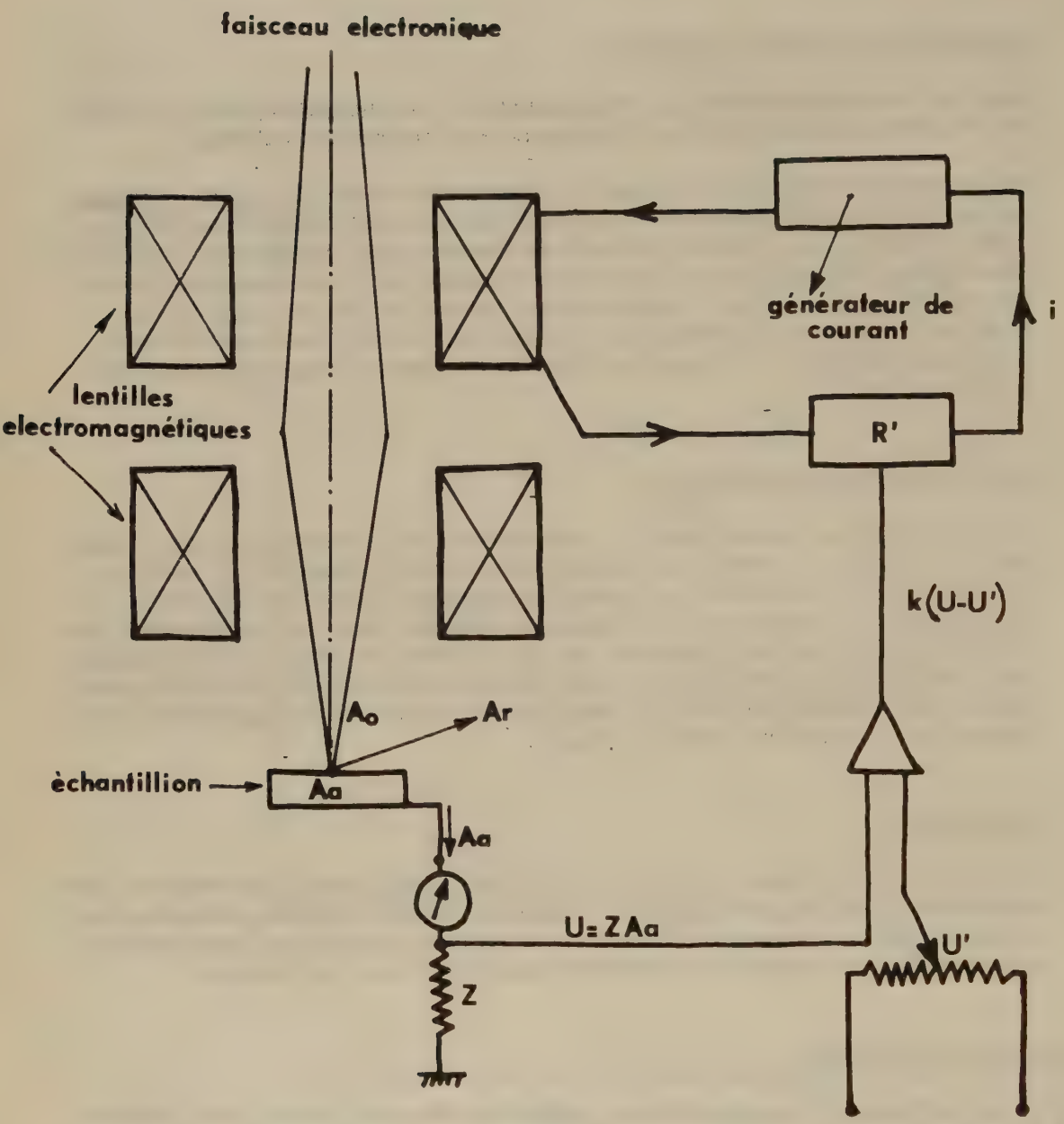


Schéma du principe de la régulation du faisceau électronique de forte intensité Ao

Figure 6

Pour une concentration constante et une durée de comptage fixe, la sensibilité augmente comme N-no. Celle-ci est fonction de l'intensité du faisceau électronique et de l'énergie des électrons incidents.

Nous avons étudié la variation de N-no en fonction de l'énergie incidente E pour le témoin de 0,027 % de fer avec une intensité du faisceau électronique égale à 2 µA.

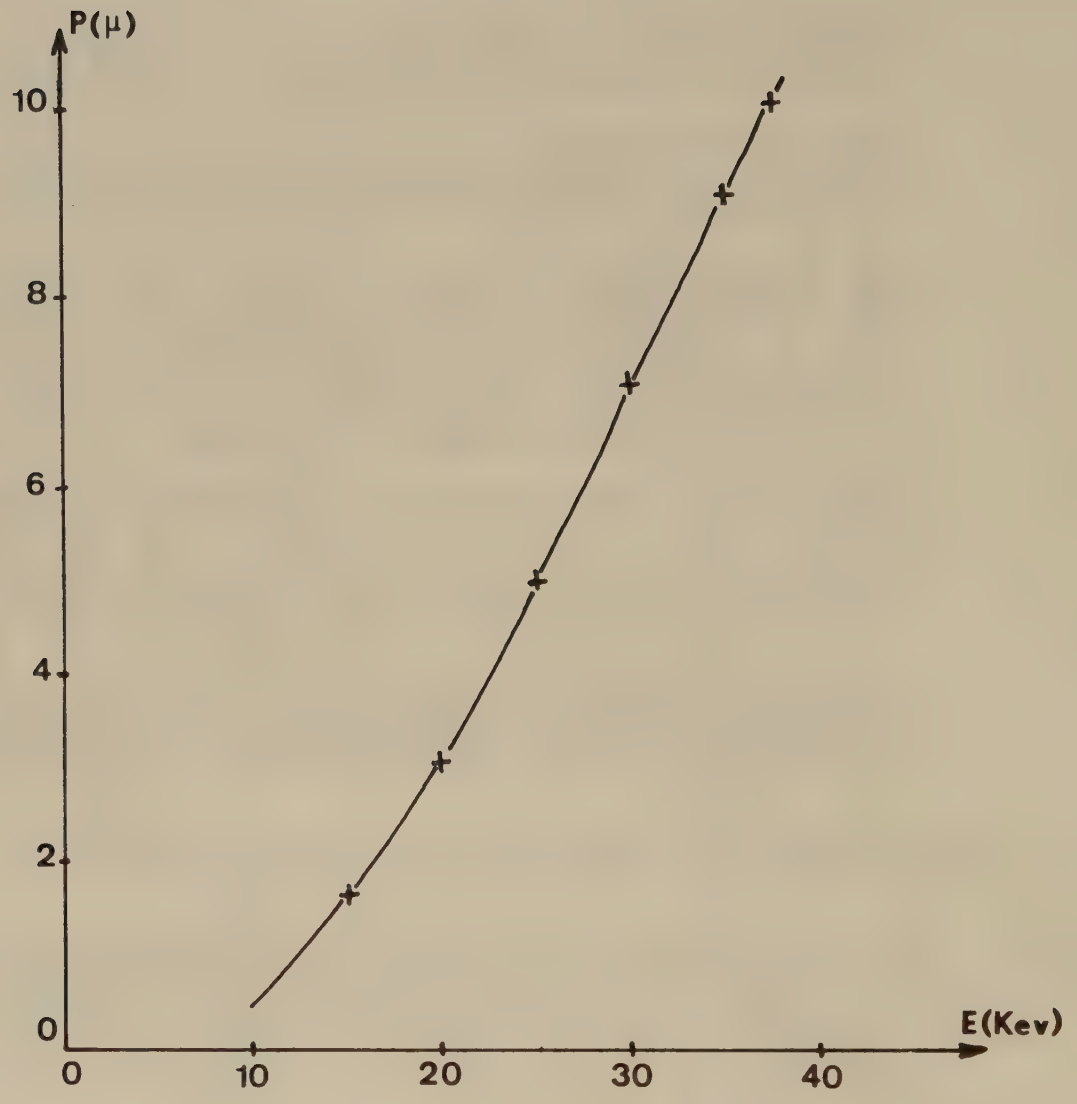
Pour chaque valeur de l'énergie, nous avons effectué 50 mesures d'une durée de 10 secondes. Les résultats sont reportés sur la figure 5. A partir de 15 KeV, N-no croît de façon linéaire avec l'énergie des électrons. La sensibilité la plus élevée est atteinte, avec 2 µA, à l'énergie maximale, possible avec notre appareil de 38 KeV. Cette valeur est de 0,77 impulsions par seconde et par ppm de Fe.

D'autre part, la valeur de N-no est proportionnelle à l'intensité du faisceau. Celle-ci ne peut être supérieure à 4 µA. Par conséquent la sensibilité d'une mesure sera au plus égale à 1,5 impulsion par seconde et par ppm, pour une énergie des électrons de 38 KeV et une intensité du faisceau de 4 µA.

Le type de microsonde que nous avons utilisé ne permet pas de réguler l'intensité du faisceau au delà de 0,5 µA. Il a été nécessaire de concevoir une régulation de courant dont nous allons préciser le principe.

b) Régulation de l'intensité du faisceau électronique

L'intensité Aa des électrons absorbés par l'échantillon et excitant les atomes de soluté est égale à l'intensité A_o des électrons incidents diminuée de celle A_R correspondant aux électrons rétrodiffusés. La valeur de A_R, pour A_o constant, dépend du numéro atomique, donc de la concentration en soluté de l'échantillon. Dans notre cas, cette concentration varie de zéro (témoin d'aluminium utilisé pour la mesure du bruit de fond) à 0,052 % (limite de solubilité du fer dans l'aluminium). La valeur du numéro atomique est respectivement égale à 13 et 13,0073. Cette différence est sans influence sur la valeur de l'intensité rétrodiffusée. Par conséquent, dans nos mesures, toute variation du courant absorbé (A_a) est due à une variation de l'intensité incidente (A_o). Cette variation peut être due, soit à une variation du pouvoir émissif du filament, soit à un léger désalignement du faisceau électronique. La valeur de A_o dépend du courant i (figure 6) qui circule dans l'enroulement de la lentille condenseur. Après avoir fixé la valeur de i permettant d'obtenir la valeur de A_a désirée, nous contrôlons la variation de cette grandeur par l'intermédiaire de la différence de potentiel U qu'elle crée aux bornes d'une résistance Z. Cette tension U est comparée à une tension U' de référence dans un amplificateur différentiel qui fournit un signal k(U-U'). Si U est différent de U', k(U-U') modifie la résistance apparente d'un transistor placé en série



Variation de la profondeur de pénétration p (en microns) en fonction de l'énergie E des électrons. Cette profondeur est celle à partir de laquelle les électrons ont une énergie inférieure à l'énergie d'ionisation E_K des atomes de fer (E_K = 7,1 KeV).

Figure 7

dans le circuit d'alimentation du courant i, defaçon que U soit égale à U'. La dérive de l'ensemble de régulation mesurée par $\Delta A_a/Aa$ est voisine de 10^{-3} pendant une heure.

c) profondeur de pénétration - limite de sensibilité

La recherche de la meilleure sensibilité nous a conduit à choisir une énergie élevée des électrons (38 KeV). Ceci peut être préjudiciable à la qualité des mesures quand l'échantillon contient des ségrégations car le volume d'analyse, qui est fonction de l'énergie des électrons, devient assez grand.

On caractérise ce volume d'analyse par la profondeur de pénétration des électrons dans l'échantillon. C'est la distance à partir de laquelle l'énergie des électrons est inférieure à l'énergie E_K d'ionisation du niveau K. Pour les atomes de fer (E_K = 7,1 KeV), il est possible de calculer cette profondeur à l'aide de la loi de BETHE (10) qui exprime la perte d'énergie dE d'un électron d'énergie E le long d'un élément de trajectoire de longueur dx, par la relation :

$$\frac{dE}{dx} = K.\frac{Z}{E}.Ln\left(\frac{2E}{11,5\ Z}\right)$$

Z est le numéro atomique moyen de la cible, K une constante indépendante de la nature de l'échantillon.

En intégrant cette loi, depuis l'énergie E jusqu'à E_K, il est possible de calculer la pénétration p en fonction de E. Sa variation est représentée sur la figure 7. On constate que la pénétration croît avec l'énergie E. Elle vaut 10 microns à 38 KeV. Cette valeur relativement élevée de la pénétration, donc du volume d'analyse, peut entraîner une mesure erronée si la teneur n'est pas homogène dans ce volume. Pour diminuer ce risque, nous avons choisi pour mesurer les teneurs l'énergie de 25 KeV. Dans ces conditions, la sensibilité est égale à une impulsion par seconde et par ppm et la profondeur de pénétration est de 5 μ.

d) Erreurs - Précision - Seuil de détection

Pour mesurer la concentration C en un point, il est nécessaire d'effectuer trois séries de comptage d'une certaine durée. La première série sert à déterminer le nombre d'impulsions X_o concernant le rayonnement Kα du fer fournies par le témoin de concentration C_o. La seconde concerne la détermination du bruit de fond x_o. Elle est obtenue avec un échantillon ne contenant pas de fer et la détermination s'effectue le spectromètre calé dans la position correspondant à la réflection du rayonnement Kα du fer. La troisième série, permet de connaître le nombre d'impulsions X fourni par le point à doser de l'échantillon.

Nous avons choisi une durée de 10 secondes, pour chaque comptage, quelle que soit la série, pour éviter la contamination par le faisceau électronique de la zone à doser. Celle-ci se manifeste par un dépôt de carbone amorphe et une diminution du taux de comptage.

Dans ces conditions la concentration C s'obtient par :

$$C = Co \frac{X - x_o}{X_o - x_o} \quad (1)$$

Une première cause d'erreur peut être recherchée dans l'existence d'un temps mort de comptage. Pour les taux de comptage obtenus sur le témoin, de l'ordre de $n = 1500$ impulsions par seconde, nous pouvons calculer le nombre n' d'impulsions par seconde qui auraient été réellement comptées en absence de temps mort. La valeur de n' s'obtient par la relation :

$$n' = \frac{n}{1 + n.t}$$

t étant de l'ordre de 10^{-6}s, la variation relative $\frac{n' - n}{n}$ est voisine de 0,2 %.

La seconde cause d'incertitude est liée au caractère aléatoire de la production de rayonnement X pendant la durée de comptage. Chaque grandeur X_i (X, X_o, x_o) de la formule (1) est une variable aléatoire. Elles sont distribuées suivant une loi normale d'écart type $\sqrt{X_i}$. Dans ce cas, ces grandeurs sont estimées par la moyenne arithmétique $\overline{X}_i$ d'un certain nombre p de mesures et l'écart type est estimé par $\sqrt{\overline{X}_i/p}$. La valeur vraie de la grandeur aléatoire est alors située avec une probabilité de 99,8 % dans l'intervalle défini par $\overline{X}_i \pm 2{,}6\sqrt{\overline{X}_i/p}$. La différence de deux variables aléatoires X_i, X_j distribuées suivant une loi normale est encore une variable aléatoire de même nature. Sa valeur peut être estimée par la différence des moyennes ($\overline{X}_i - \overline{X}_j$) de deux séries de détermination p, p' et un domaine défini par

$$(\overline{X}_i - \overline{X}_j) \pm 2{,}6 \sqrt{\overline{X}_i/p + \overline{X}_j/p'} .$$

D'après la formule (1) nous pouvons écrire :

$$\frac{\Delta C}{C} < \frac{\Delta Co}{Co} + \frac{\Delta(X_o - x_o)}{X_o - x_o} + \frac{\Delta(X - x_o)}{X - x_o}$$

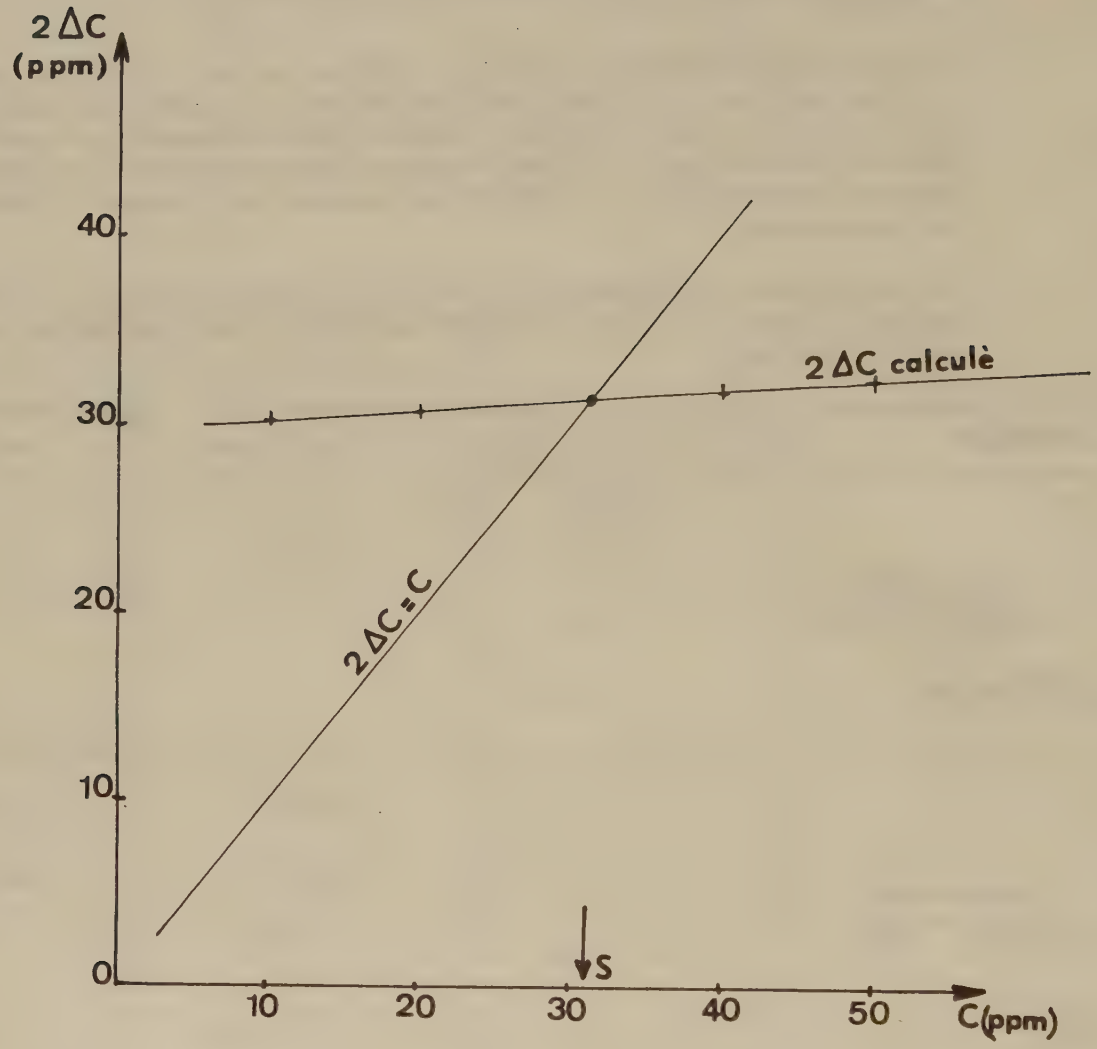
Le terme $\Delta Co/Co$ est l'erreur provenant de l'analyse par absorption atomique. Sa valeur est de 3 % au seuil de probabilité de 99,8 %. Les valeurs de $\Delta(X_o - x_o)$ et $\Delta(X - x_o)$ ont été calculées à partir des incer-

titudes liées au caractère aléatoire des grandeurs X_o, X, x_o défini précédemment. D'autre part, il faut remarquer que seule la quantité $\frac{\Delta(X - x_o)}{X - x_o}$ dépend de la concentration à mesurer.

Le témoin Fe 0,03% étant homogène, de même que celui utilisé pour mesurer le fond continu, il a été possible de faire 100 mesures pour déterminer X_o et x_o. En ce qui concerne l'échantillon à mesurer, ce nombre de détermination est égal à 3. Pour une valeur plus grande, le point de mesure est contaminé par un dépôt de carbone qui diminue la transmission du rayonnement.

Les différentes grandeurs calculées sont reportées dans le tableau ci-dessous, dans le cas de la détermination de deux concentrations 0,05 et 0,005 % de fer.

grandeurs	ne dépendant pas de la concentration	C = 500 ppm	C = 50 ppm
X_o	12.200		
x_o	9.500		
$\Delta(X_o-x_o) = 2{,}6\sqrt{\frac{X_o}{100} + \frac{x_o}{100}}$	38,3		
$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta(X_o - x_o)}{X - x_o}$	0,014		
X		14.500	10.000
x_o		9.500	9.500
$\Delta(X-x_o) = 2{,}6\sqrt{\frac{X}{3} + \frac{x_o}{100}}$		182,5	152,2
$\frac{\Delta C_2}{C_2} = \frac{\Delta(X-X_o)}{X-X_o}$		0,036	0,30
$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta C_o}{C_o} + \frac{\Delta C}{C} + \frac{\Delta C_2}{C_2}$		0,08	0,344
ΔC (ppm)		40	17



Détermination graphique du seuil de détection S

Figure 8

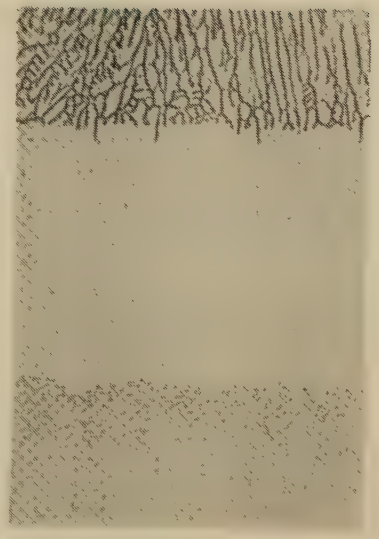
D'autres causes d'erreurs expérimentales ont été éliminées. Celle de mise au point sur l'échantillon, en basant celle-ci systématiquement sur la netteté de la fluorescence lumineuse de la très mince couche d'alumine à la surface des échantillons. La valeur de la haute tension d'accélération des électrons a été maintenue constante manuellement. Dans ces conditions, la cause la plus importante d'imprécision est due au caractère aléatoire de l'émission de rayonnement X.

Le seuil de détection S se définit comme la concentration à partir de laquelle toute fluctuation de concentration est significative. Ceci est atteint avec une probabilité de 99,8 % quand la concentration mesurée est égale à deux fois l'incertitude ΔC calculée précédemment. La valeur de S se détermine graphiquement. C'est l'abcisse de l'intersection des courbes $2\Delta C$ fonction de C et $2\Delta C$ égale C. Celle-ci est de l'ordre de 30 ppm de fer dans l'aluminium pour les conditions d'analyse définies précédemment.

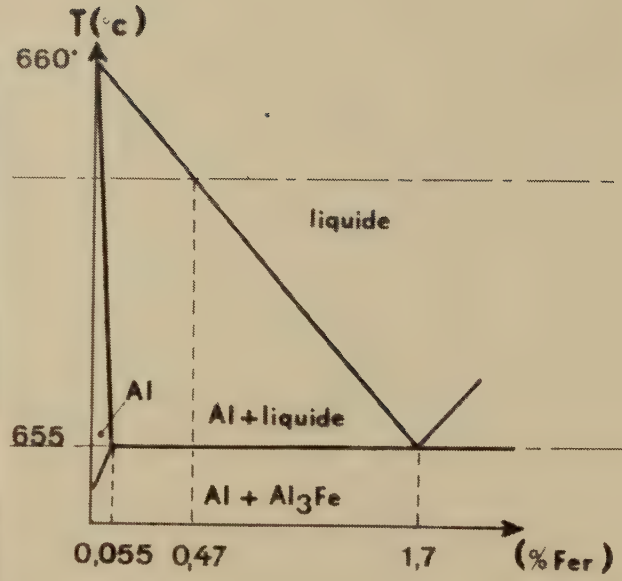
3°/ Conclusion

Par la méthode que nous avons mise au point à l'aide du microanalyseur et grâce à une régulation de courant du faisceau électronique, nous parvenons à déceler des teneurs en fer dans l'aluminium égales ou supérieures à 30 ppm. La précision sur les dosages varie de 17 à 40 ppm pour des teneurs comprises entre 50 et 500 ppm. Ces résultats sont obtenus pour une énergie d'accélération des électrons de 25 KeV et une intensité du faisceau de 4 µA.

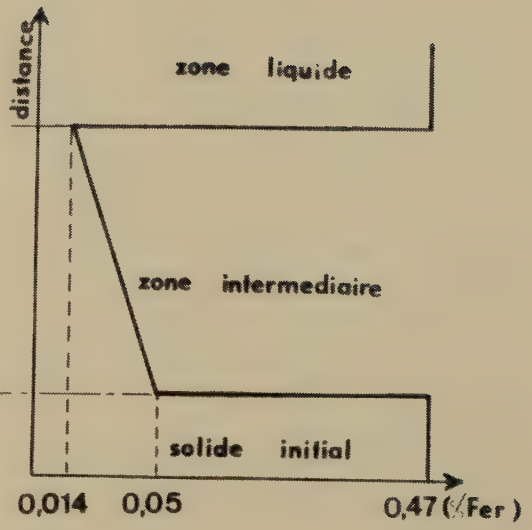
figure 9



9 a 100 µ



9 b Fig. 2



9 c Fig. 3

Alliage aluminium-fer 0,17 %

Fig. 1 : Micrographie de la zone intermédiaire après 15 minutes de maintien dans un gradient de 100° C.cm^{-1}

Fig. 2 : Diagramme d'équilibre du système aluminium-fer

Fig. 3 : Répartition du fer dans la zone intermédiaire

CHAPITRE III : ZONE D'EQUILIBRE ENTRE SOLIDE ET LIQUIDE

APPLICATION A LA MESURE DES COEFFICIENTS DE PARTAGE

1°/ Zone intermédiaire

Dans le dispositif de solidification unidirectionnelle, avant de déplacer le creuset pour solidifier l'échantillon, nous maintenons l'ensemble immobile dans le gradient thermique. La partie supérieure des tiges d'alliage est fondue. Dans ces conditions nous avons remarqué qu'il se forme rapidement (en 15 minutes environ) une zone intermédiaire entièrement solide, située entre le liquide et la partie de la tige qui est restée solide.

a) Structure :

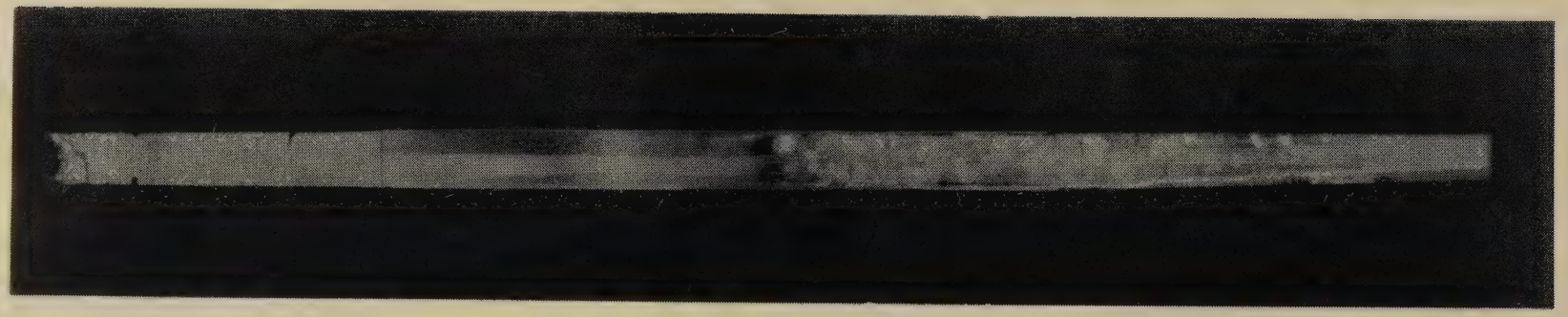
Nous montrons sur la figure 9 a l'aspect micrographique de la coupe longitudinale d'un barreau d'alliage aluminium-fer 0,47 % en poids, trempé après un maintien de 15 minutes dans un gradient de 100° C par cm. A la partie inférieure de la micrographie se trouve une zone de même structure que la structure initiale de l'alliage et qui est formée de fins constituants $FeAl_3$ dans une solution solide d'aluminium. Cette zone n'a donc jamais fondu. La partie supérieure, correspondant à la zone liquide, a été refroidie très rapidement au moment de la trempe. Ces deux zones délimitent la zone intermédiaire qui est formée de gros cristaux monophasés, allongés dans le sens du gradient de température.

La teneur en fer mesurée au micro-analyseur à sonde électronique décroît (figure 9c) régulièrement depuis une valeur très proche de la solubilité maximale du fer dans l'aluminium, au voisinage des constituants $FeAl_3$, jusqu'à une composition, près de l'alliage liquide, égale à 0,014 % de fer, correspondant à l'équilibre avec le liquide.

b) Domaine d'existence

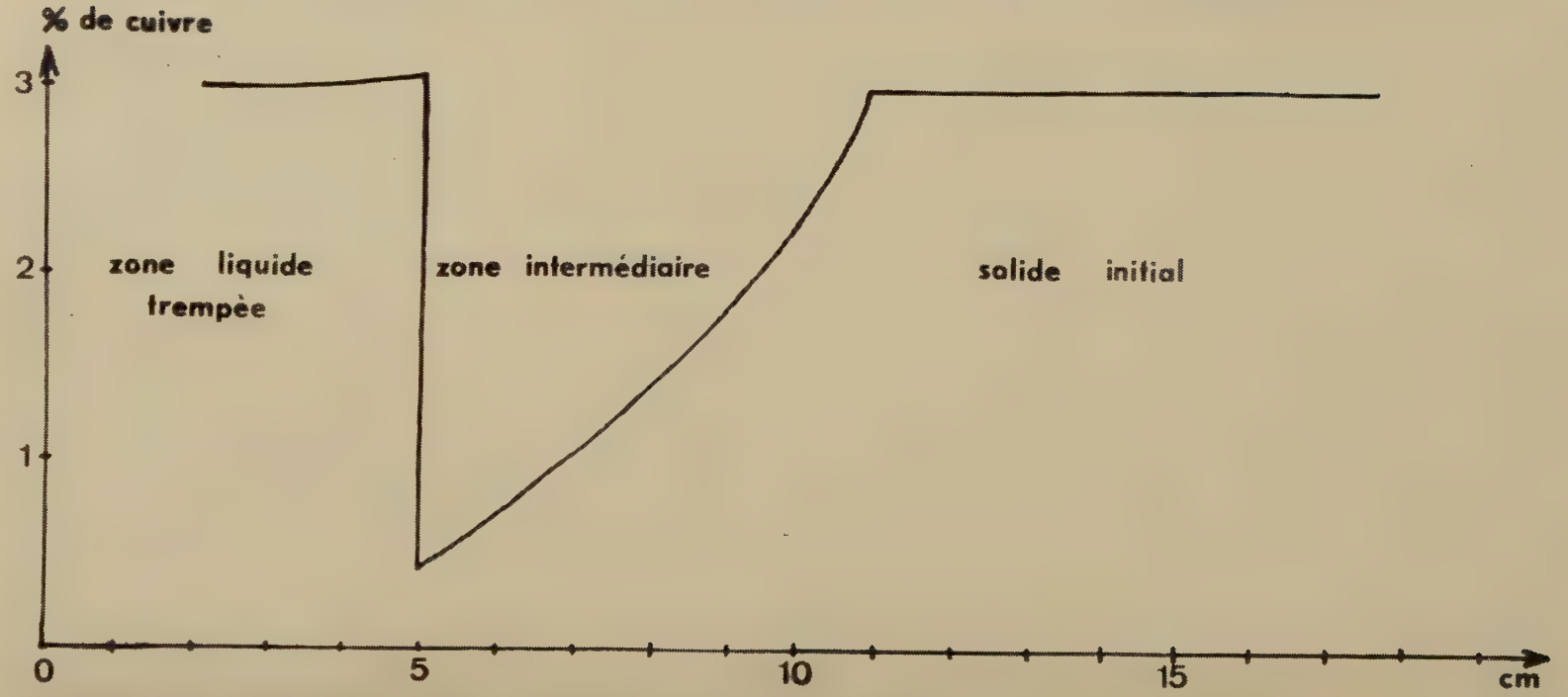
Nous avons obtenu des résultats analogues en ce qui concerne la variation de concentration sur d'autres alliages binaires de composition en fer différente, 0,10 et 0,22 %, et sur des alliages dont l'élément d'addition est de caractère péritectique avec l'aluminium comme le titane (composition de 0,08 et 0,13 %).

Figure 11



X 1 - macrographie d'une tige d'alliage

Répartition de la teneur en cuivre en fonction de la distance



Zone intermédiaire sur une tige d'alliage aluminium-cuivre 3 % placée dans un gradient de 10 °C/cm

Dans la zone intermédiaire, la teneur en titane croît depuis la teneur nominale de l'alliage jusqu'à plus de 7 fois la valeur de la concentration du liquide, à son contact.

La figure 10 ci-dessous montre les variations, en sens inverse, des concentrations en fer et titane dans une zone intermédiaire formée avec un alliage ternaire Al-Fe 0,47 % Ti 0,15 %.

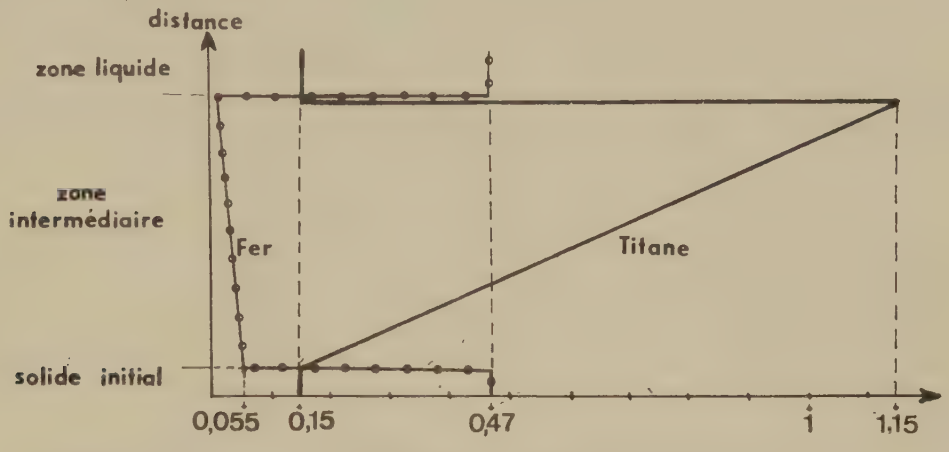


Figure 10

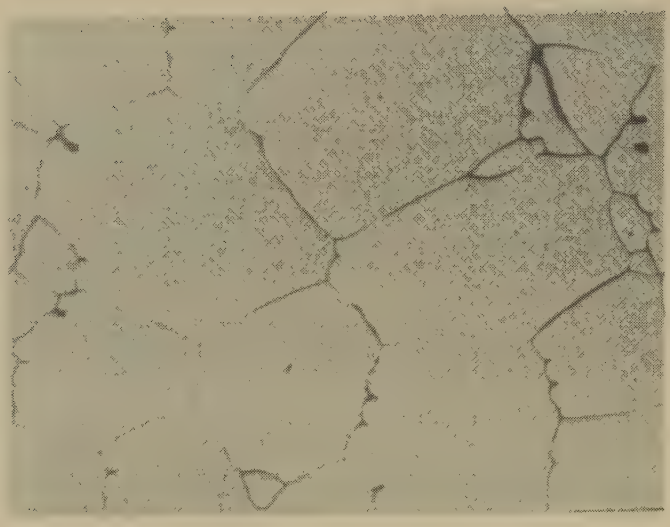
Il semble donc, en observant les teneurs mesurées dans le solide au voisinage du liquide, qu'elles correspondent à la valeur d'équilibre. La zone intermédiaire se formerait dans l'intervalle de température correspondant à l'intervalle de solidification (figure 9b).

Pour préciser cette constatation nous avons maintenu un alliage homogénéisé aluminium-cuivre 3 % en poids, dans un gradient de température de 10° C par cm. La teneur en cuivre mesurée par spectrographie dans la zone intermédiaire décroît comme précédemment (figure 11). La longueur de la zone est de 5,2 cm ce qui, compte tenu de la valeur du gradient thermique, correspond bien à l'intervalle de solidification (environ 50° C).

2°/ Mode de formation

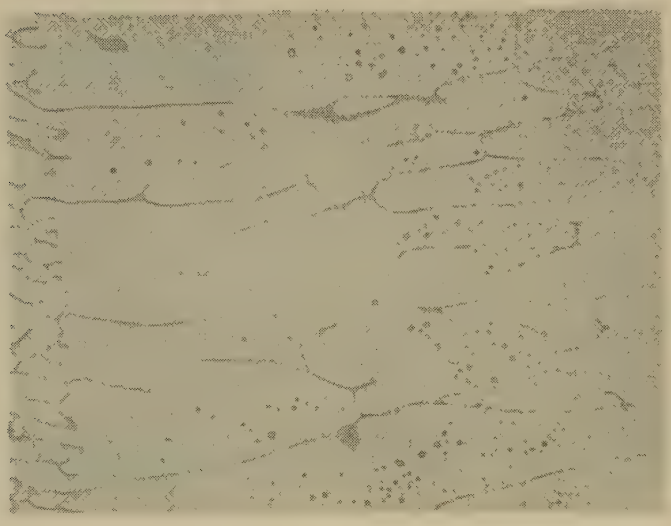
On pourrait penser que la zone intermédiaire se forme par diffusion à l'état solide des atomes vers la zone liquide. Les vitesses de transport nécessaires seraient alors très grandes et incompatibles avec les valeurs des coefficients de diffusion, en particulier pour celui du fer voisin de 5.10^{-10} à 600° C. Elle ne peut donc se former que par des mécanismes de fusion et de solidification.

Pour comprendre ces phénomènes, nous avons effectué deux sortes d'expériences destinées à observer les structures avant la fin de la formation de la zone :



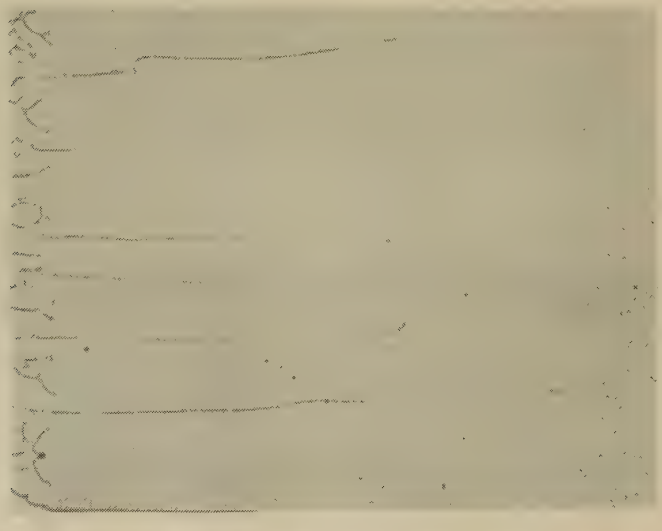
12 a : Micrographie d'un alliage aluminium-cuivre 4 % placé dans un gradient de 10 °C/cm montrant les gouttelettes de liquide et le déplacement des joints fondus vers la zone chaude située à gauche de la planche

—— 300 µ



12 b : Zone intermédiaire - Alliage aluminium-fer 0,47 % après 4 min de maintien dans un gradient de 100 °C/cm

—— 50 µ



12 c : Zone intermédiaire sur le même alliage après 11 min de maintien

—— 50 µ

Formation de la zone intermédiaire dans des alliages aluminium-cuivre 4 % et aluminium-fer 0,47 %

Figure 12

- dans un appareil d'analyse thermique différentielle nous avons soumis des échantillons Al-Fe et Al-Cu préalablement homogénéisés, à des montées en température de 5 degrés par minute. Les échantillons ont été trempés à partir de températures croissantes comprises dans l'intervalle de solidification dès qu'elles ont été atteintes. Nous constatons, dès la température du solidus correspondant aux concentrations des échantillons, que les joints de grains deviennent liquides et qu'il se forme à l'intérieur des grains des petites gouttelettes de liquide. Si la température de trempe est plus élevée, le volume des gouttelettes augmente jusqu'à occuper tout le volume, pour la température correspondant à celle du liquidus.

- nous avons trempé des échantillons des mêmes alliages après les avoir maintenus pendant des temps croissants dans un gradient thermique. Pour des temps très courts (de l'ordre de la minute), nous constatons qu'il se forme aussi des gouttelettes et que les joints fondent. Après des temps de maintien plus longs, les joints fondus se déplacent vers la région la plus chaude (figure 12 a) en collectant le liquide des gouttes et en déposant derrière eux une bande de solide. La teneur en soluté de ces bandes est plus élevée pour les zones les plus froides et décroît pour des bandes de plus en plus proches de la zone entièrement liquide. Il semble que la teneur des bandes soit celle du solidus pour chaque température. On peut donc déduire que la concentration du liquide dans les joints limitant ces bandes ne peut être que la composition d'équilibre à la température considérée.

  Après un temps de maintien de 11 minutes pour un alliage Al-Fe 0,47 %, il ne subsiste plus qu'un réseau simplifié et longitudinal de joints fondus qui disparaît après une attente de 15 minutes. La zone est alors entièrement solide. Nous pensons que l'élimination des joints liquides s'effectue par diffusion à l'état liquide et resolidification. En effet, dans le réseau liquide formé par les joints fondus, la concentration en soluté diminue régulièrement depuis l'isotherme solidus jusqu'à la température du liquidus. Pour l'alliage Al-Fe 0,47 %, elle varie de 1,7 %, teneur eutectique au voisinage du solide initial jusqu'à 0,47 % teneur de la zone entièrement liquide. Ce gradient de concentration provoque par diffusion dans le liquide, un transport de soluté vers la zone la plus chaude du barreau. Le liquide, en un point, a tendance à s'appauvrir en soluté et à ne plus être en équilibre avec le solide formé. Comme la température est constante, il se produit sur les parois des joints un dépôt de solide à la teneur locale du solidus qui rejette du soluté dans le liquide. Le volume liquide tend à diminuer et les joints se solidifient progressivement jusqu'à leur disparition, d'abord dans la zone la plus froide (figure 12 c), puis au voisinage de la zone liquide. On obtient ainsi une zone solide dont la composition suit celle du solidus. Cette cinétique est compatible avec la valeur des coefficients de diffusion des différents solutés à l'état liquide (de l'ordre de 10^{-5} cm^2 s^{-1}).

3°/ Application

Le phénomène que nous venons de décrire peut être utilisé pour étudier rapidement un diagramme d'équilibre binaire ou ternaire. Chaque expérience permet de connaitre :

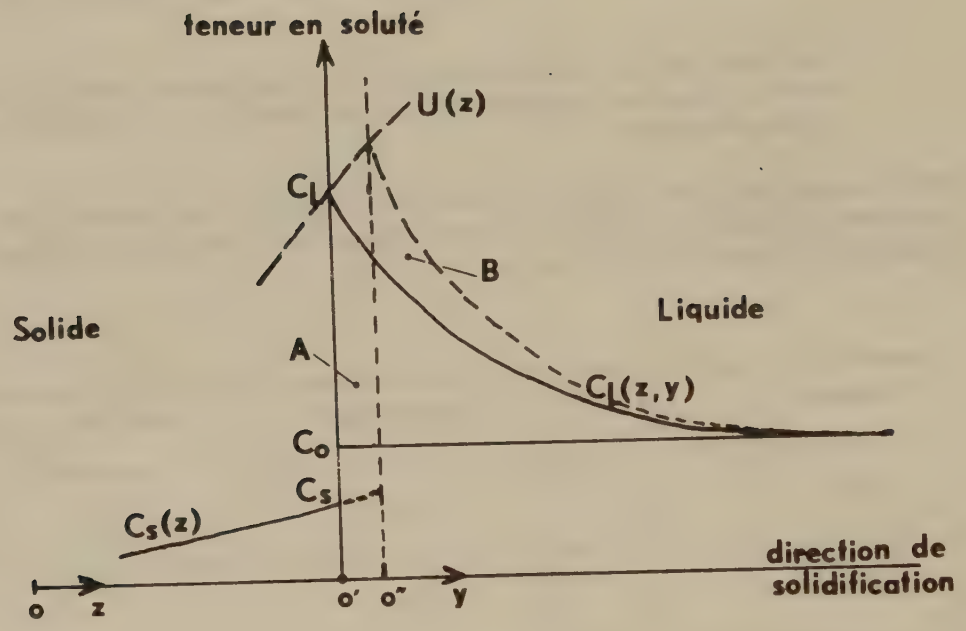
- la valeur du coefficient de partage $k = C_s/C_o$ en mesurant la concentration C_s du solide près de la zone liquide. La température pour laquelle a lieu cet équilibre peut être déterminée par analyse thermique.

- la forme de la courbe solidus du diagramme d'équilibre de l'alliage étudié quand on connaît la distribution de température dans la zone intermédiaire.

Nous avons utilisé cette méthode pour mesurer le coefficient de partage de quelques éléments alliés à l'aluminium. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Elément	k	Précision	Domaine de composition (%)
Fer	0,03	± 0,005	- 0,22 - 0,47
Cuivre	0,15	± 0,02	1 - 3
Titane	7,7	± 0,9	0,08 - 0,13

Pour les alliages de cuivre et de titane, nous n'avons fait que trois ou quatre déterminations de k, ce qui explique la moins bonne précision que pour le fer.



Redistribution du soluté dans le liquide, lors de l'avance de l'interface de O' en O"

Figure 13

CHAPITRE IV : SOLIDIFICATION AVEC UNE INTERFACE PLANE EN REGIME TRANSITOIRE

MESURE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION A L'ETAT LIQUIDE

1°/ Solidification avec front plan

a) rappels théoriques

Nous déplaçons verticalement, à vitesse constante V , dans un gradient thermique G fixe, des tiges d'alliages de composition moyenne Co dont la partie supérieure est liquide.

Pour certains échantillons, nous avons trempé le creuset en cours de translation pour vérifier que le front de solidification était plan.

Considérons les profils de concentration au voisinage du front de solidification en cours du déplacement (figure 13). Quand le front se déplace de O' en O", une tranche du liquide d'épaisseur d_y et de section S correspondant à celle de l'échantillon est solidifiée. En O' la teneur du liquide était C_L et celle du solide en équilibre est C_s telle que $C_s = kC_L$, k étant le coefficient de partage déduit du diagramme d'équilibre. En avant du front, la teneur décroît en fonction de y , depuis C_L jusqu'à la valeur C_o suivant une loi que nous appellerons $C_L(z,y)$. Après solidification de la tranche d'épaisseur dy, la variation de la quantité de soluté est égale à + dz S $C_L(1-k)$. Si k est inférieur à l'unité cette quantité est positive. Le soluté est rejeté dans la zone liquide en avant du front où il se redistribue suivant la loi $C_L(z,y)$. Il y a enrichissement en soluté du liquide. Dès le début de la solidification, la teneur du liquide dans le plan correspondant au front croît depuis C_o suivant la loi $U(z) = C_L(z,o)$. Ceci correspond au cas du fer dans l'aluminium (k = 0,03). Pour une valeur de k supérieure à l'unité, $C_L(1-k)Sdz$ est une quantité négative. Dans le liquide, les atomes de soluté diffusent vers le solide depuis la valeur Co. Il se forme donc une zone appauvrie en avant du front solide. La concentration U(z,o) décroît depuis C_o jusqu'à C_o/k. Ceci est le cas du titane dans l'aluminium liquide (k = 7,7).

La redistribution du soluté peut être affectée par les mouvements de convection dans la zone du liquide proche du front de solidification. Dans ce cas les courbes de répartition $C_L(z,y)$ et U(z) dépendent de l'importance de ces mouvements. Nous nous sommes efforcés, en construisant notre dispositif, d'éliminer cette convection. Pour la suite, nous supposons que la redistribution dans le liquide en avant du front se fait seulement par diffusion, hypothèse que nous vérifions expérimentalement. Dans ce cas, nous pouvons faire le bilan de matière dans un élément de volume de section unité et d'épaisseur dy, pris dans la tranche liquide d'abscisse y.

...

La variation de la quantité de soluté en fonction du temps $\frac{\partial C_L}{\partial t} dy$ est égale à la différence de flux de soluté $\frac{\partial J_y}{\partial y} dy$ à travers les deux surfaces qui limitent ce volume.

Le flux à travers un plan fixe perpendiculaire à la direction de solidification est dû à la diffusion des atomes et au déplacement par rapport au plan fixe des concentrations représentées par $C_L(z,y)$. Il s'exprime par :

$$J_y = - D.\frac{\partial C_L}{\partial y}(z,y) - VC_L(z,y)$$

D représente le coefficient de diffusion à l'état liquide. Il en résulte l'équation différentielle :

$$D.\frac{\partial^2 C_L}{\partial y^2}(z,y) + V.\frac{\partial C_L}{\partial y}(z,y) = \frac{\partial C_L}{\partial t}(z,y)$$

La solution exacte de l'équation précédente a été calculée par SMITH(11) On peut en déduire la concentration du solide $C_s(z)$ puisqu'à chaque instant :

$$C_s(z) = k.\ C_L(z,\ o)$$

$$C_s(z) = kC_o\left[1 + \text{erf}\left(\frac{1}{2}\cdot\frac{V}{D}\right)z + (2k-1)\exp-\ k\frac{(1-k)V}{D}z\ \ \text{erfc}\left(\frac{2k-1}{2}\right)\frac{V}{D}z\right]$$

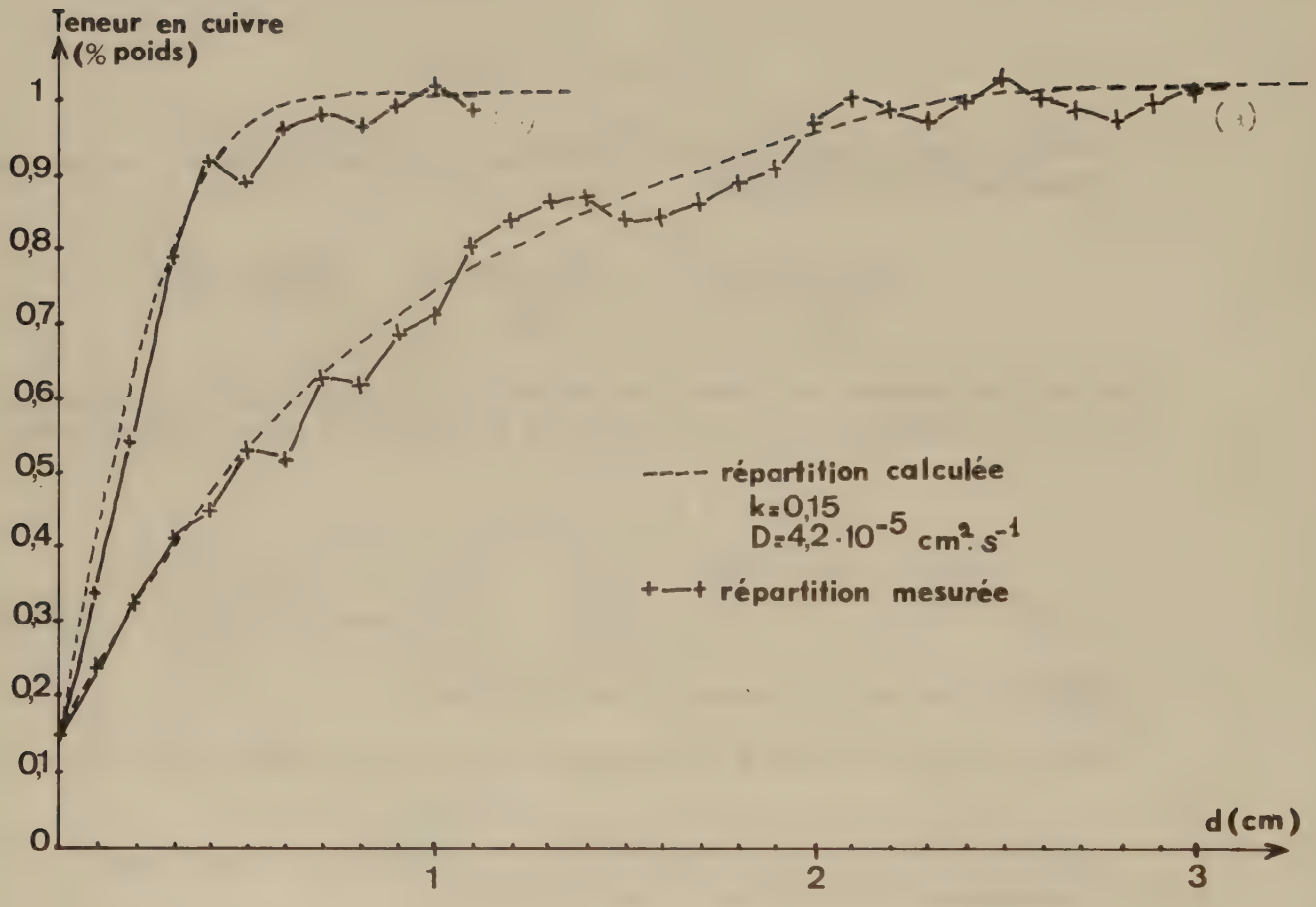
où erf est la fonction erreur et erfc = 1-erf.

TILLER (3) avait calculé précédemment une loi approchée plus simple :

$C_s(z) = C_o\left[k + (1-k)\left(1-\exp-\frac{kV}{D}z\right)\right]$ qui diffère peu numériquement de la précédente, si k est petit devant l'unité.

b) Système aluminium-cuivre 1 %

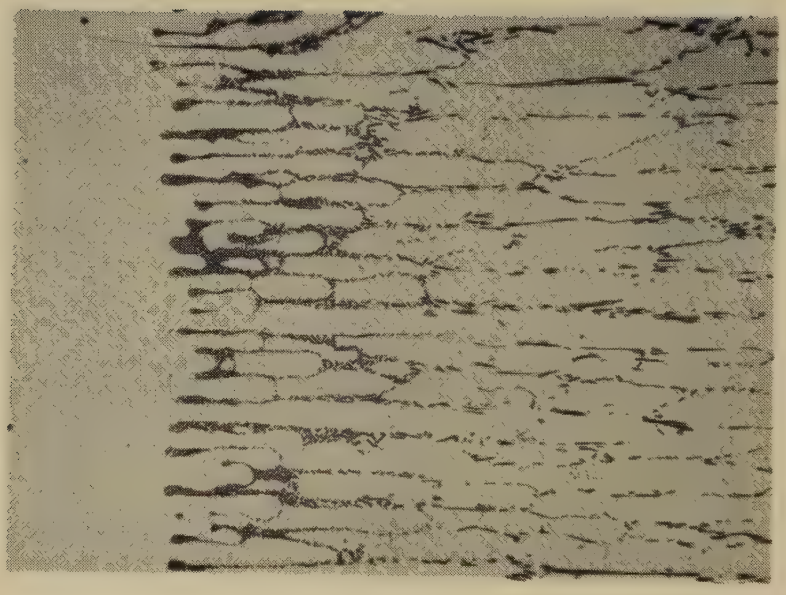
Pour tester l'absence de convection dans notre montage, nous avons étudié la variation de la concentration du solide $C_s(z)$ en fonction de la distance solidifiée z . Nous avons choisi un alliage de concentration 1 % de cuivre car en dessous de cette valeur le coefficient de partage est pratiquement constant. Nous voulons atteindre le régime permanent pour lequel le solide formé a la composition C_o . En appliquant le critère de stabilité de Chalmers, si nous solidifions des tiges dans un gradient de 240°/cm, le front doit être plan si les vitesses de solidifications sont inférieures à 3 cm par heure. C'est ce que nous avons observé pour 1 et 3 cm par heure.



Répartition de la teneur en cuivre en fonction de la distance solidifiée lors du déplacement d'un front de solidification plan le long d'une tige d'alliage de composition initiale 1 % de cuivre, pour deux vitesses :

- (a) 1 cm par heure
- (b) 3 cm par heure.

Figure 14



X 80 - Alliage aluminium-fer 0,47 %
Vitesse de solidification : 6cm/heure
Gradient dans le liquide : 220 °C/cm

La structure cellulaire apparaît quand la teneur en fer du solide formé est égale à la teneur eutectique (0,0520 %). Après une certaine longueur solidifiée pendant laquelle le liquide intercellulaire a toujours la composition eutectique, les cellules se stabilisent et la composition du liquide devient inférieure à la teneur eutectique en avant du front cellulaire.

Figure 15

Les variations de la concentration en cuivre, mesurées par micro-analyse sont représentées sur la figure 14. La teneur croît depuis la valeur kC_o, au début de solidification, jusqu'à la valeur C_o. Les courbes expérimentales ont été ajustées par une loi des moindres carrés sur la loi simplifiée de TILLER.

En utilisant cette loi simplifiée, nous pouvons écrire :

$$Ln\left(1 - \frac{C_s(z)}{C_o}\right) = Ln(1-k) - \frac{kV}{D} z$$

En introduisant les valeurs de $C_s(z)$ mesurées et celles de z correspondantes, on obtient par régression linéaire la valeur de D connaissant V et C_o.

Cette méthode permet de calculer $D = 4,2 \pm 0,5\ 10^{-5} cm^2.s^{-1}$ et $k = 0,15$ pour le cuivre. Nous pouvons comparer cette valeur du coefficient de diffusion à celle déterminée par SHARP et HELLAWEL(12) en mesurant par microsonde, après trempe, le profil de concentration de la zone liquide, en avant du front. La valeur qu'ils déterminent est de 3.10^{-5} cm^2 s^{-1}.

Ces valeurs ne coïncident pas exactement. Cela peut provenir des méthodes différentes, en particulier pour HELLAWEL, d'une estimation difficile, à partir de l'état trempé, de la position du front ; dans notre cas d'une variation de la vitesse en cours d'expérience car la composition du liquide près du front augmente ainsi que la température d'équilibre alors que les isothermes se déplacent de façon uniforme.

Nous pouvons néanmoins conclure que dans notre dispositif, la convection est négligeable car la teneur du solide atteint C_o en suivant la loi de TILLER.

Nous utiliserons cette méthode indirecte pour estimer la valeur des coefficients de diffusion à l'état liquide.

2°/ Mesure des coefficients de diffusion dans le liquide

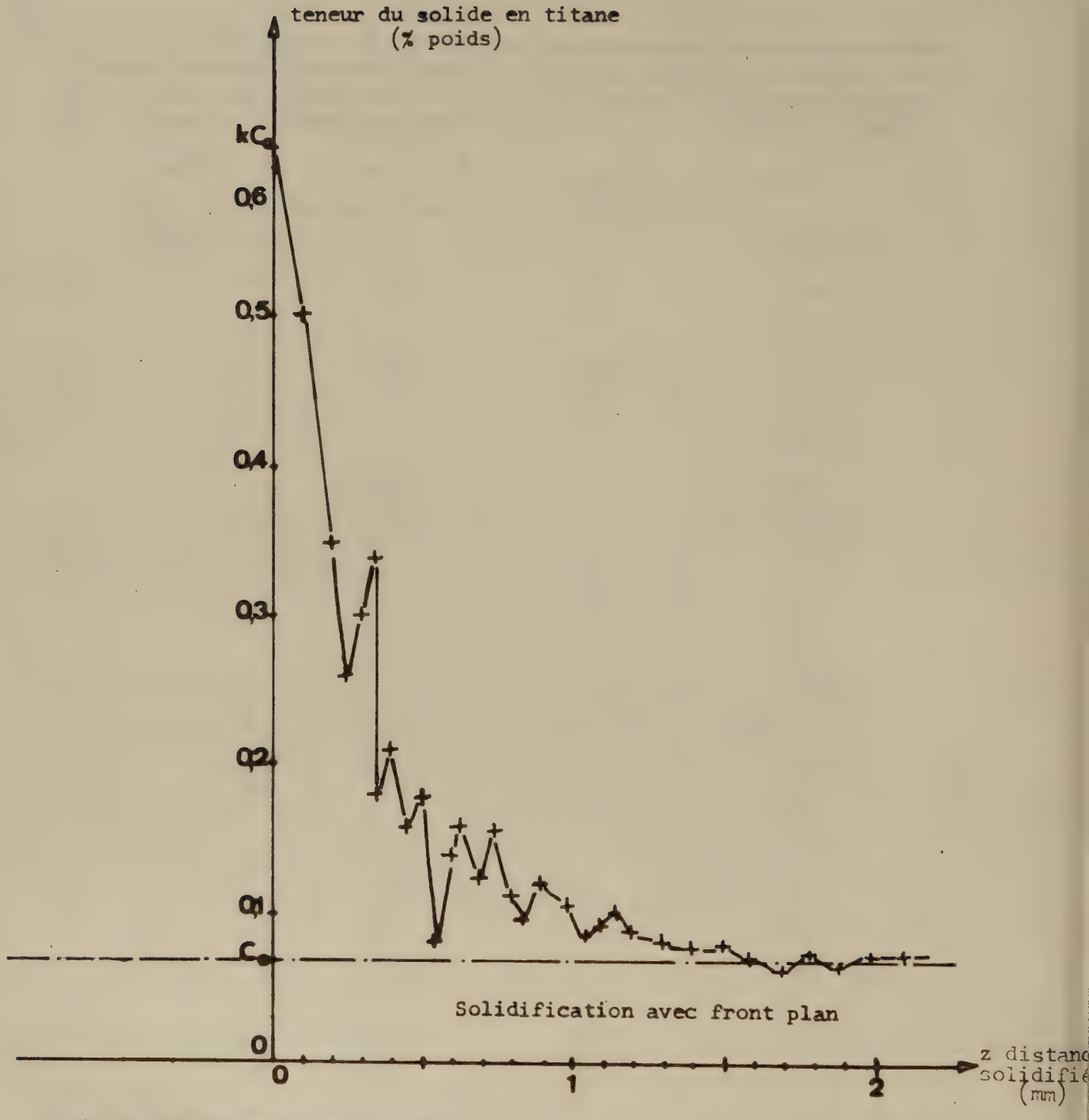
a) Système aluminium-fer (k = 0,03)

Des tiges d'alliage de concentration en fer 0,22 % et 0,47 % ont été solidifiées à différentes vitesses de déplacement du front de solidification. Pour chacune de ces vitesses, nous avons mesuré la courbe de répartition $C_s(z)$ en fonction de la distance solidifiée z. Nous constatons que le front de solidification cesse d'être plan quand la teneur du solide formé atteint la solubilité maximale, c'est-à-dire pour une concentration du liquide dans le front de solidification égale à la teneur eutectique (1,7 % de fer) : le front de solidification se déforme et devient cellulaire (figure 15). Il n'est donc jamais possible d'atteindre le régime permanent avec l'interface plane car la concentration en fer dans le liquide serait égale à C_o/k, valeur bien supérieure pour nos alliages à celle de la teneur eutectique.

Pour mesurer les coefficients de diffusion nous ne disposons donc que du début de la courbe expérimentale $C_s(z)$.

Teneur moyenne des tiges d'alliage C_o en %	gradient thermique dans le liquide en avant du front G_l en °C cm^{-1}	vitesse de solidification V en cm h^{-1}	coefficient de diffusion du fer à l'état liquide D_L en cm^2 s^{-1}
0,47 %	210	2,83	$5,3.10^{-5}$
	"	20	5,10 "
	"	40	5,74 "
	300	12,5	2,7 "
	"	25	3,7 "
	"	4	5,6 "
	250	6	4,4 "
	200	12	2,9 "
	300	12	2,1 "
	250	12	3,88 "
	150	12	2,37 "
	220	12	3,20 "
0,22 %	300	6	4 "
	"	12	3,5 "
	"	30	2,9 "
	"	60	3,4 "
	140	6	3,6 "
	130	12	3,9 "
	140	57	3,55 "
	210	2,83	3 "
	220	2,83	3,25 "
	220	12	3,10 "
	220	30	3,95 "
	220	68	3,37 "
	260	4	2,60 "

Tableau I - Détermination du coefficient de diffusion du fer dans l'aluminium liquide



Alliage aluminium-titane 0,0785 %.
Variation de la teneur en titane du solide formé en fonction de la distance solidifiée avec un front plan.
Vitesse de Solidification : 2,45 cm/heure.
Gradient dans le liquide : 100 °C/cm.

Figure 16

Nous avons réalisé 25 essais en faisant varier la valeur du gradient liquide entre 130 et 300° C/cm et la vitesse de 2,83 à 68 cm par heure pour deux teneurs d'alliage. Le tableau I rassemble les conditions et les résultats. On observe une certaine dispersion autour de la valeur moyenne : $3,7 \pm 0,8. 10^{-5}$ cm^2 s^{-1}. Nous avons étudié cette dispersion et constaté une corrélation faible entre la valeur de D mesurée et la valeur soit de V, soit de G/V. Ceci constitue la limite de la méthode et peut être dû :

- à l'établissement progressif de la vitesse de solidification en début de solidification où nous déterminons D ;
- au décalage de l'isotherme correspondant à la position du front entre le début et la fin de l'expérience car la teneur du liquide augmente dans le voisinage du front.

La valeur moyenne diffère de la seule valeur connue publiée par K. UEMURA(4) qui est de $0,85.10^{-5}$ cm^2 s^{-1}.

b) Système aluminium-titane : (k = 7,7)

Pour ce système dans lequel le coefficient de partage est supérieur à l'unité, le solide formé a une teneur plus élevée que celle du liquide avec lequel il est en équilibre. Il se forme dans le liquide une zone appauvrie en titane dans laquelle les atomes de soluté diffusent vers le front de solidification.

En fonction de la distance solidifiée, la courbe de répartition du soluté est semblable à celle de la figure 16. La teneur décroît depuis la valeur kC_o au début de la solidification. Elle atteint la valeur C_o si les conditions thermiques permettent une solidification avec front plan en régime permanent.

Nous avons réalisé 10 essais avec des tiges de concentration 0,0785 % et 0,14 % de titane. Le coefficient de partage étant supérieur à l'unité, la fonction simplifiée de TILLER ne convient plus. Nous avons utilisé la formule de SMITH en y introduisant la valeur de D la plus favorable à la vérification des lois de variations expérimentales.

La moyenne des résultats obtenus par cette méthode est de 30 ± 10.10^{-5}cm^2 s^{-1}

La détermination de D, dans ce cas, est beaucoup moins précise que pour les systèmes à coefficient de partage inférieurs à l'unité. Ceci est dû à deux effets :

- l'influence de la première partie de la courbe qui est déterminante pour l'établissement de la corrélation. Dans cette zone la variation de la teneur du soluté est 200 fois plus importante que dans le cas du fer.
- la stabilité de la température de la zone liquide. Une instabilité ΔT de la température de l'interface, quand le front est plan, se traduit par un déplacement du front et une variation de teneur ΔC_s du solide formé égale à $k\Delta C_L$ soit $k\frac{\Delta T}{m}$.
  Une perturbation ΔT de l'ordre de 0,5° C, qui correspond aux variations de la régulation, entraîne pour Al-Fe une variation de ΔC_s égale à 0,005 %. Pour le système Al-Ti, la même perturbation provoque une variation de teneur de 0,11 %.

3°/ CONCLUSIONS

En solidifiant avec un front plan en régime transitoire, nous avons vérifié avec des alliages Al-Cu que la convection est négligeable. Nous avons alors pu utiliser la mesure des ségrégations pendant le régime transitoire de la solidification plane pour déterminer la valeur du coefficient de diffusion dans l'aluminium liquide du fer avec une assez bonne précision, du titane avec une précision moins bonne qui peut être imputée aux fluctuations de régulation. Elles sont respectivement égales à $3,7 \pm 0,8.10^{-5}$ cm^2 s^{-1} vers 658° C et 30 ± 10.10^{-5} cm^2 s^{-1} vers 663° C. La valeur du coefficient de diffusion du cuivre mesurée par la même méthode a été trouvée égale à $4,2 \pm 0,5.10^{-5}$ cm^2 s^{-1}.

17-1 x 200

Alliage de type A7 - composition Fe 0,2 %, Si 0,1 %

17-2 x 150

Alliage de type A5 - composition:Fe 0,2 %, Si ,3 %

Grains de structure cellulaire dans des alliages de type A7 et A5 solidifiés par coulée continue

Figure 17

CHAPITRE V : STRUCTURE CELLULAIRE

INTRODUCTION

L'aluminium commercial de titre 99,7 %, obtenu par le procédé de coulée continue, a une structure constituée de grains semblables à celui de la figure 17-1. Par ce procédé de solidification, l'extraction de chaleur a lieu dans toutes les directions, ce qui explique la forme arrondie du grain. Dans ce cas, la solidification commence en un point, avec un front de solidification sphérique. Lorsque la solidification se poursuit, ce front se déforme, ce qui crée dans le solide des ségrégations d'impuretés (que l'on peut révéler par attaque métallographique), puis des alignements de constituants intermétalliques disposés dans le grain de façon radiale. Ces ségrégations, observées en coupe, ce qui est le cas dans les grains voisins du précédent, sont disposées de façon cellulaire. Des mesures effectuées par microsonde, de la teneur de la solution solide au moment de la déformation du front, montrent qu'elle est inférieure à la solubilité maximale.

Quand la teneur des alliages augmente, par exemple pour un A5 (Fer 0,2 %-Si 0,3 %) la structure cellulaire se prolonge dans la direction de solidification (figure 17-2). Pour les alliages plus chargés, la structure des grains, d'abord cellulaire, devient dendritique en fin de solidification du grain.

Ce type de structure avait déjà été observé dans l'élaboration de métaux purs par la technique de la fusion de zone. Cette ségrégation constitue alors un défaut quand l'on veut purifier un métal.

W.A. TILLER et B. CHALMERS (3) ont associé la déformation du front plan à l'apparition d'une surfusion constitutionnelle dans le liquide en avant du front. Après s'être fixé une loi de variation de la teneur en impureté dans le liquide en avant du front, dans le cas où le front est toujours plan et où il n'y a pas de convection, ils ont calculé la loi de variation de la teneur en impureté du solide depuis le début de la solidification jusqu'au moment où cette teneur atteint la teneur moyenne en impureté du métal et devient constante. Dans ce dernier cas, ils ont pu calculer la valeur des paramètres de solidification (vitesse, gradient thermique) pour qu'il n'y ait pas de surfusion constitutionnelle et apparition de la structure cellulaire en régime permanent. Cette condition est remplie si :

$$G/V > \frac{mCo(1-k)}{kD}$$

Nous utiliserons la notion de surfusion constitutionnelle dans la première partie de ce chapitre qui concerne l'apparition de la structure cellulaire en régime transitoire par déformation du front plan. La seconde partie sera consacrée à l'étude de la structure cellulaire en croissance permanente. Dans la troisième, nous développerons un modèle mathématique pour décrire cette structure.

1e PARTIE - APPARITION DE LA STRUCTURE CELLULAIRE EN REGIME TRANSITOIRE

1°/ Instabilité en régime transitoire

En avant d'un front plan se déplaçant à la vitesse constante V au cours de la solidification, il se développe une zone enrichie ou appauvrie en soluté suivant la valeur de k ($< ou > 1$). Soit $C_L(y)$ la répartition du soluté dans cette zone, en fonction de la distance y au front. Au cours de la solidification d'un élément d'épaisseur dy et de section unité disposée perpendiculairement à la direction de solidification, la variation de la quantité de soluté entre l'état liquide et solide s'exprime par :

$$dy \left[C_L(o) - C_s(o)\right]$$

Nous considérons qu'il y a toujours équilibre entre le liquide et le solide formé $Cs(o) = k.C_L(o)$. En remarquant que dy = Vdt, l'expression précédente s'écrit :

$$Vdt\ (1 - k)C_L(o)$$

Les atomes de soluté correspondant à cette variation diffusent vers le liquide près du front de solidification. Si dans cette zone la convection est négligeable, la conservation de la quantité de soluté permet d'écrire :

$$(1 - k).\ C_L(o).\ Vdt = -\ D.\left(\frac{\partial C_L}{\partial y}\right)_{y\,=\,o}.\ dt. \qquad (1)$$

La température d'équilibre Te(y) est liée à la concentration du liquide $C_L(y)$ par $Te(y) = To + m.C_L(y)$ (2). To est la température de solidification de l'aluminium pur.

La température réelle en chaque point du liquide $T_1(y)$ est :

$$T_1(y) = Ti + G.y \quad (3)$$

G est le gradient thermique dans le liquide au voisinage du front et Ti la température de celui-ci.

Si la température réelle d'une zone du liquide devient inférieure à la température d'équilibre, il y a surfusion constitutionnelle dans cette zone et instabilité près du front. Cette condition s'exprime par :

...

TABLEAU II - CONDITIONS DE SOLIDIFICATION ET TENEURS AU CENTRE DES CELLULES OBTENUES AVEC UN ALLIAGE Al-Fe 0,1 %

Co % poids	G °C/cm	V cm/h	G/V 10^{+4} °C cm^{-2} s	C_p 10^{-4} % poids
0,10	280	13	7,75	270
		20	5,04	220
		34	2,96	170
		43	2,34	150
		50	2,02	140
		64	1,57	120
		80	1,26	120
	220	11	7,2	330
		15	5,28	220
		22	3,60	170
		36	2,20	140
		45	1,76	120
		59	1,34	90
		70	1,13	80
		80	0,99	70
	105	6,75	5,6	250
		10	3,8	230
		15	2,5	190
		20	1,89	180
		32	1,18	130
		44	0,86	90
		58	0,65	60
		75	0,50	40

TABLEAU III - CONDITIONS DE SOLIDIFICATION ET TENEURS AU CENTRE DES CELLULES OBTENUES AVEC UN ALLIAGE Al-Fe 0,22 %

Co % poids	G °C/cm	V cm/h	G/V 10^{+4} °C cm^{-2} s	C_P 10^{-4} % poids
0,22	300	8,4	12,8	500
		10	10,8	420
		12	9,0	360
		15	7,2	320
		20	5,4	270
		27	4,0	230
		33	3,3	230
		41	2,7	190
		50	2,16	165
		57	1,89	160
		60	1,8	150
		68	1,588	170
		70	1,54	145
		80	1,35	120
	220	6,3	12,5	510
		10	7,92	300
		20	3,96	210
		33	2,40	180
		40	1,98	130
		60	1,32	130
	140	4	12,6	506
		6	8,4	429
		10	5,04	276
		12	4,2	200
		18	2,8	170
		32	1,57	140

$$\frac{\partial Te(o)}{\partial y} \geqslant \frac{\partial T(o)}{\partial y} \qquad (4)$$

$$\text{soit } m.\left[\frac{\partial C_1(y)}{\partial y}\right]_{y=o} \geqslant G \qquad (5)$$

En reportant la valeur de $\left[\frac{\partial C_1(y)}{\partial y}\right]_{y=o}$ tirée de (1), dans l'expression (5), nous obtenons :

$$m.C_L(o).(1-k) \geqslant -\frac{D.G}{V} \qquad (6)$$

L'égalité exprime l'apparition de la surfusion constitutionnelle en avant du front de solidification. Elle permet de calculer la teneur du solide formé C_t, au moment de l'apparition de cette surfusion :

$$C_t = k.C_L(o) = -\frac{k}{1-k} \cdot \frac{DG}{mV} \qquad (7)$$

Quand cette surfusion a lieu au moment où l'on atteint le régime permanent, c'est-à-dire quand la concentration C_t est égale à Co, l'apparition de la surfusion constitutionnelle s'exprime par la relation :

$$G/V = -m.Co.(1-k)/k.D$$

calculée par CHALMERS (3).

2°/ Domaine d'expérimentation

L'expression (7) permet de calculer les conditions de solidification pour lesquelles la surfusion constitutionnelle peut apparaître dès le début de solidification, soit pour une concentration du solide, légèrement supérieure à kCo. Cette condition s'exprime par :

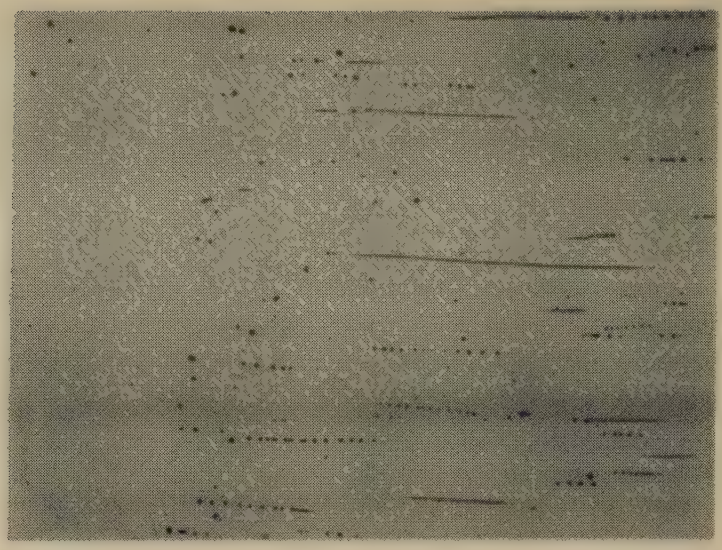
$$G/V = -m.Co/(1-k).D$$

Les valeurs de G/V calculées par cette formule pour deux alliages de composition Co égale à 0,1 % et 0,22 % de fer sont respectivement égales à $0,77.10^4$ et $1,55.10^4$°C.s.cm^{-2}.

L'expression (7) permet aussi de calculer la condition pour laquelle la surfusion constitutionnelle apparaît pour une teneur voisine de la solubilité maximale (0,052 % de fer). La valeur de G/V correspondante, indépendante de Co, est égale à $12,8.10^{+4}$°C.s.cm^{-2}. Pour les valeurs de G/V plus faibles, la structure cellulaire apparaît avant que la teneur du solide formé soit égale à 0,052 % de fer.

Toutes nos expériences avec les alliages aluminium-fer sont comprises dans le domaine défini par les deux conditions précédentes. Les conditions thermiques de ces essais sont résumées dans les premières colonnes des tableaux II et III.

...



18-1 x 80

Alliage Al-Fe 0,1 % solidifié à la vitesse de 16 cm/h
dans un gradient de 220° C/cm

18-2 x 80

Alliage Al-Fe 0,22 % solidifié à la vitesse de 20 cm/h
dans un gradient de 220° C/cm

Coupes longitudinales de tiges d'alliage aluminium-fer 0,22 % et 0,1 %
dans la zone de transition entre fronts plan et cellulaire

Figure 18

Nous avons limité notre expérimentation à la valeur de G/V égale à $12,8.10^{+4}$. °C.s.cm^{-2} au-delà de laquelle la teneur du liquide en avant du front atteint la valeur eutectique avant que n'apparaisse la surfusion constitutionnelle. Les structures cellulaires obtenues sont identiques à celles de la figure 18. Nous avons vérifié que pour G/V supérieure à $12,8.10^{+4}$.°C.s.cm^{-2} la teneur en avant du front devient d'abord eutectique, puis la structure cellulaire apparaît (figure 15, chapitre IV).

3°/ Transition entre front plan et cellulaire - Etude expérimentale

a) observation micrographique longitudinale

Nous avons constaté qu'il apparaît, après une certaine distance solidifiée, une seconde phase. Celle-ci est disposée dans le sens longitudinal sous forme d'alignements de constituants Al_3Fe qui forment dans un plan perpendiculaire, un réseau hexagonal plus ou moins parfait. Avant que cette phase n'apparaisse, le front devait déjà être déformé, provoquant des ségrégations latérales. Nous avons cherché à les mettre en évidence.

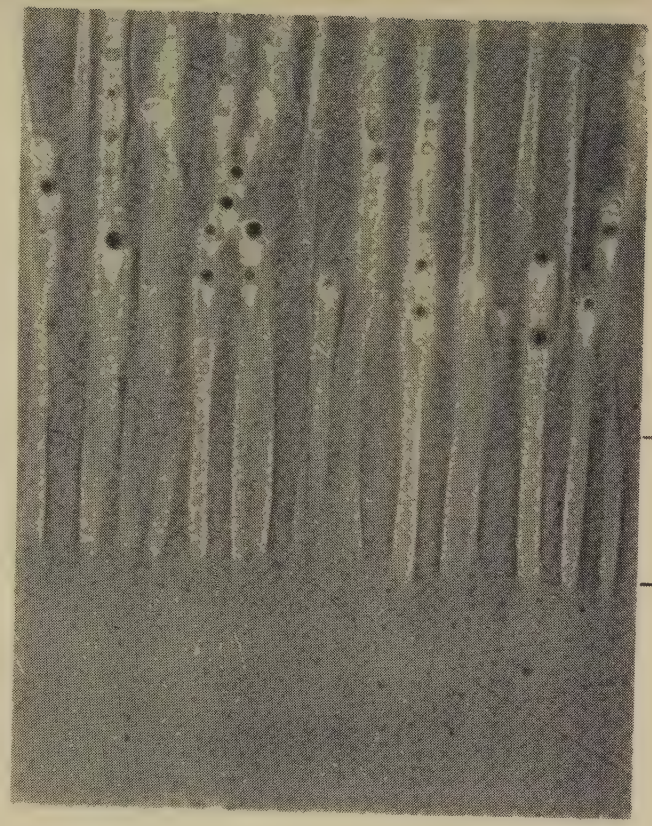
Pour cela, après polissage diamant, la partie des échantillons où peut avoir lieu la transition plan-cellule a été soumise à une attaque par le réactif de Ségol (mélange d'acide orthophosphorique et d'anhydride chromique). Les coupes métallographiques ainsi préparées ont été observées au microscope optique en contraste de phase. Toutes les transitions que nous avons observées sont semblables à celles de la figure 19. La zone de l'échantillon où le front est plan présente une coloration unie grise. A partir d'un certain plan, perpendiculaire à la direction de solidification, on observe des bandes alternées de couleur foncée et claire. Dans le prolongement de ces dernières apparaissent les alignements de constituants intermétalliques, sous forme de globules dans le cas de la micrographie. Ces bandes claires correspondent aux dépressions dans le front.

b) mesures de concentrations

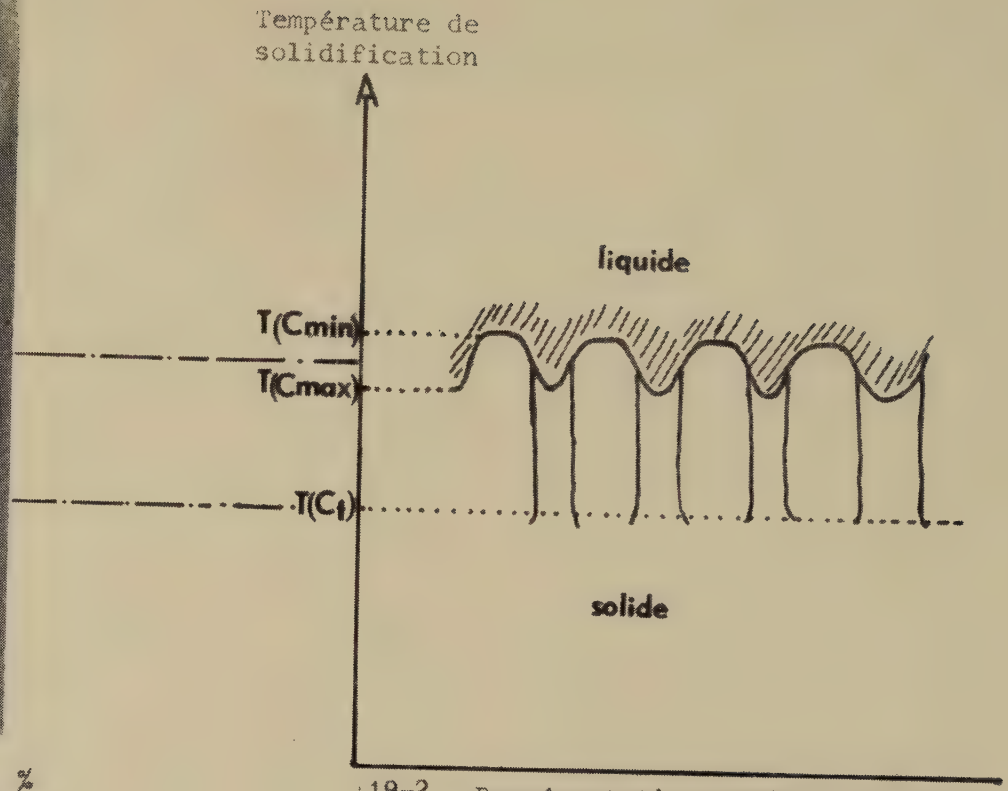
- au début de la déformation du front

Après repérage mécanique de la transition et polissage des échantillons pour faire disparaître la couche d'oxyde, la concentration du solide en soluté au moment de l'apparition des bandes claires qui correspond au début de l'instabilité a été mesurée par microsonde. Les valeurs de cette concentration C_t déterminée sur cinq échantillons de concentration 0,22 % de fer, solidifiés dans un gradient de 140° C/cm à différentes vitesses de solidification est comprise entre la valeur calculée par la formule (7) et 1,3 fois cette valeur. Nous pensons que ces mesures confirment le critère (7) établi au paragraphe précédent, compte tenu que leur imprécision peut provenir soit de la difficulté de repérer le début de la déformation, soit de la faible sensibilité de l'attaque à mettre en évidence des faibles différences de concentration.

...

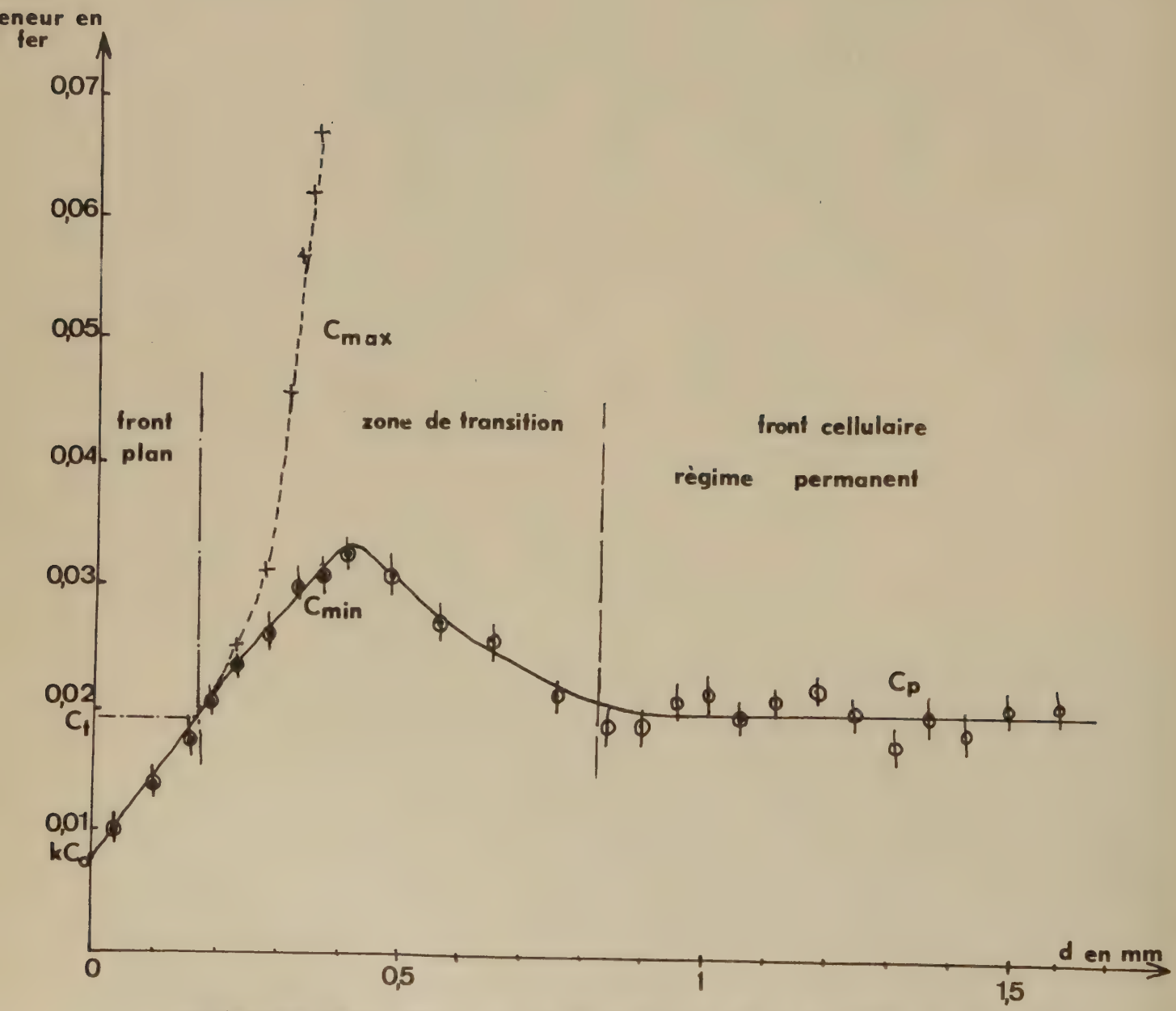


19-1 - X 160-Alliage aluminium-Fer 0,1 %
V = 30 cm/h G_l = 150 °C/cm
En blanc, traces des sillons dans le front de solidification. Les points noirs correspondent à des globules eutectiques disposés suivant une structure cellulaire dans le plan perpendiculaire à la direction de solidification.



19-2 - Représentation schématique montrant la configuration du front de solidification en cours de croissance dans la zone de transition. La partie hachurée du liquide correspond à la zone enrichie en soluté.

Figure 19



Variations de la teneur en Fe en fonction de la distance solidifiée pour un alliage Al-Fe 0,22 % solidifié à 20 cm/h dans un gradient de 220° C/cm.

C max. teneur dans les dépressions du front

C min. teneur correspondant aux pointes des cellules

C_p teneur au centre des cellules.

Figure 20

- en cours de déformation du front

Dans les bandes claires, correspondant à la trace des dépressions du front, la teneur en soluté C_{max} a été déterminée en fonction de la distance solidifiée, de même que la teneur C_{min} des bandes correspondant aux protubérances du front (figure 20).

La composition C_{max} , à partir du début de déformation du front, augmente très rapidement jusqu'à l'apparition des alignements intermétalliques. Ceux-ci n'apparaissent que pour une composition mesurée de la solution solide (0,06 à 0,08 % de fer) toujours supérieure à celle de la solubilité maximale (0,052 %). Ce phénomène peut être dû à un retard à la germination du composé intermétallique ($FeAl_3$ ou $FeAl_6$)

C_{min} correspondant aux pointes des protubérances continue de croître à partir de C_t suivant une variation légèrement inférieure à celle obtenue si le front restait plan.Dès l'apparition de la phase intermétallique, elle décroît régulièrement vers une valeur C_p qui reste parfaitement stable quelle que soit la distance solidifiée. La teneur moyenne du solide formé ensuite avec une structure cellulaire, mesurée dans des tranches successives, est alors voisine de Co.

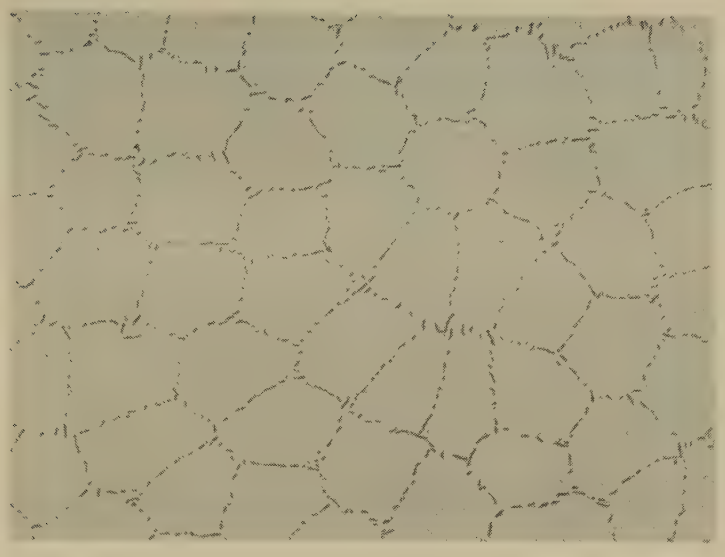
4°/ Conclusion

Dans cette partie, nous avons voulu mettre en évidence que la déformation du front plan était liée à l'apparition de la surfusion constitutionnelle dans le liquide, près de ce front. Cette déformation a été étudiée en régime transitoire quand la teneur du liquide près du front augmente, mais avant qu'elle n'atteigne la teneur eutectique.

La formule $C_t = - k. D.G/mV(1-k)$ relie les conditions de solidification(G,V), et la teneur C_t du solide à laquelle doit apparaître cette déformation. Nous avons tenté de la vérifier en mesurant C_t pour des conditions de solidification déterminées.

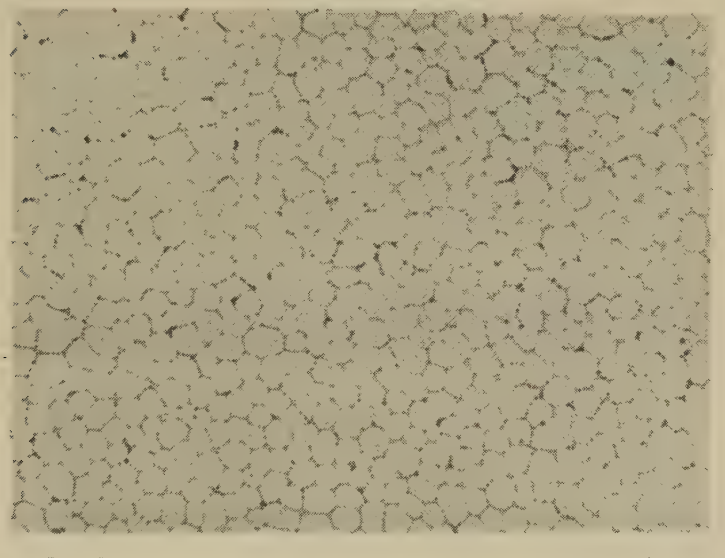
Cette vérification s'est avérée assez satisfaisante car les valeurs mesurées sont comprises entre 1 et 1,3 fois les valeurs calculées.

Dans la partie suivante, nous étudierons la structure cellulaire en croissance permanente pour démontrer que la déformation, dont nous constatons par la teneur à la pointe qu'elle est devenue stable, élimine la surfusion constitutionnelle.



21-1 x 1[illegible]

Alliage Al-Fe 0,22 % solidifié à la vitesse de 6 cm/h
dans un gradient de 220° C/cm

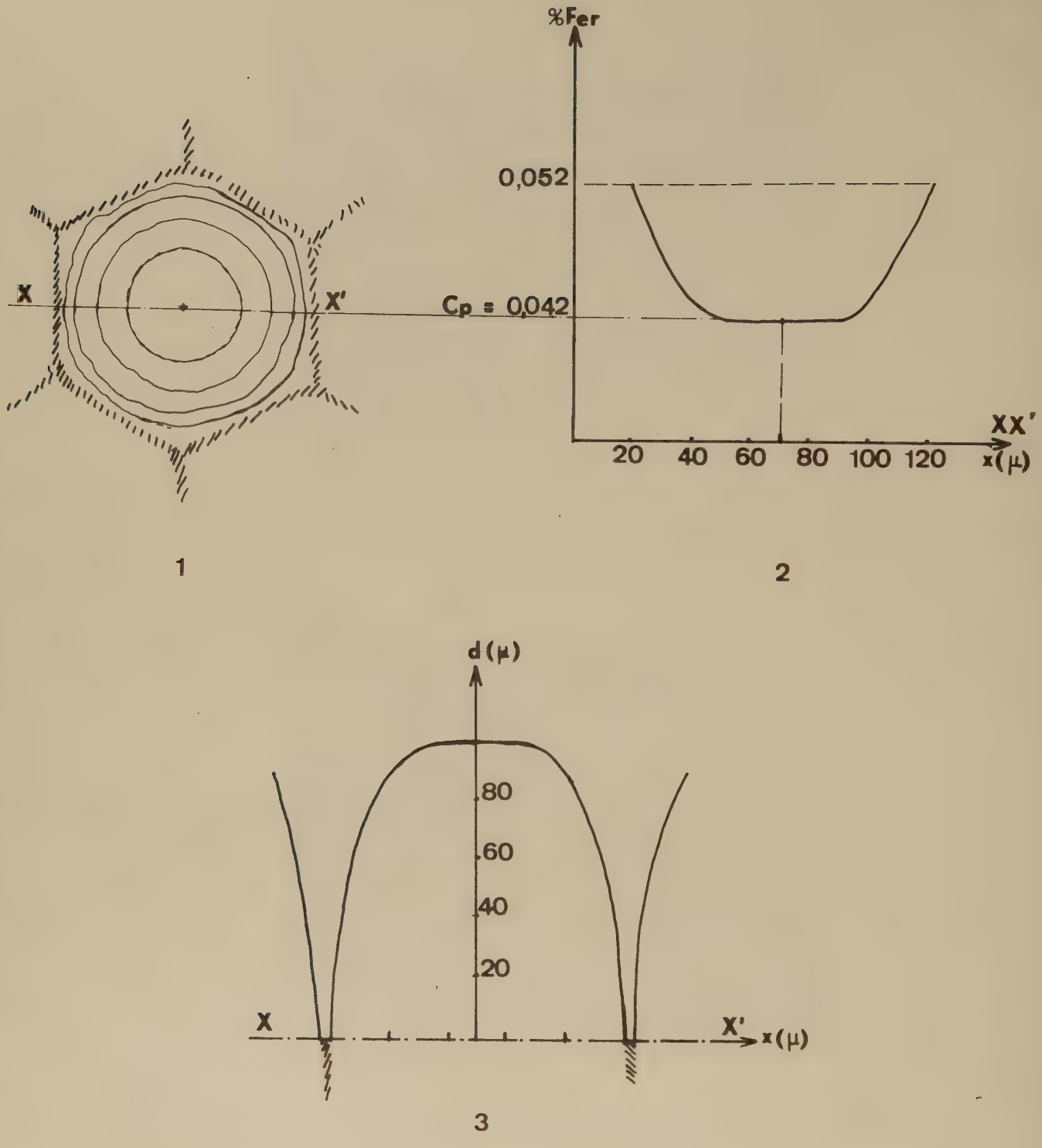


21-2 x 80

Alliage Al-Fe 0,22 % solidifié à la vitesse de 20 cm/h
dans un gradient de 220° C/cm

Coupes transversales de tiges d'alliage aluminium-fer

Figure 21



Alliage Al-Fer 0,47 % - Vitesse de solidification 6 cm par heure. Gradient dans le liquide 280°C/cm

1 - Isoconcentrations d'une cellule en coupe transversale
2 - Teneur en soluté Cs en chaque point d'un axe XX'
3 - Reconstitution d'une cellule, en coupe longitudinale, par la mesure de Cs et le calcul de d par $(Cs-CE)m/kG_L$, pour chaque valeur de x

Figure 22

2e PARTIE - STRUCTURE CELLULAIRE EN CROISSANCE PERMANENTE

Lorsque la structure cellulaire est formée et stabilisée, la teneur du solide au centre des cellules reste constante en fonction de la distance solidifiée. Nous avons alors particulièrement étudié la répartition du soluté dans les cellules sur des coupes perpendiculaires à la direction de croissance. L'aspect des cellules est identique à celui des cellules de la figure 21.

1°/ Répartition du soluté dans une cellule

La teneur en soluté mesurée dans une cellule, sur une coupe métallographique perpendiculaire à la direction de solidification, est semblable à celle représentée par la figure 22-1. Par rapport au centre de la cellule, les isoconcentrations sont sensiblement des cercles. Suivant un diamètre, la concentration décroît depuis la valeur de la solubilité maximale au voisinage des constituants $FeAl_3$ jusqu'à la valeur C_p au centre, puis elle croît de nouveau de façon à peu près symétrique quand on s'éloigne du centre. Au milieu de la cellule, pour les faibles valeurs de G/V, il existe une zone circulaire où la concentration est pratiquement constante (figure 22-2). Elle doit correspondre à la faible courbure de l'extrémité de la protubérance.

Nous avons reconstitué, sur la figure 22-3, le profil longitudinal $d(x)$ d'une cellule à partir des mesures de concentration à l'état solide C_s et la détermination de G. Nous avons supposé l'équilibre à l'interface ($C_s = kC_l$) et pour chaque valeur de la distance x à l'axe de la cellule, nous avons calculé d par la relation*:

$$d = \frac{(C_s - C_E)m}{kG}$$

Quand la vitesse de solidification augmente, la teneur C_p à la pointe diminue, la distance d augmente. La protubérance cellulaire s'allonge et devient plus effilée. On constate expérimentalement ce phénomène en observant la disparition de la zone centrale de faible variation de concentration.

2°/ Variations de la teneur C_p en fonction des conditions de solidification

Pour deux concentrations C_o d'alliages Al-Fe 0,10 et 0,22 %, nous avons solidifié des échantillons pour trois valeurs de G et une série de vitesses. Pour chaque cas, nous avons déterminé la valeur de C_p en faisant la moyenne des mesures au centre de 20 cellules. Les valeurs de C_p sont regroupées dans les tableaux II et III pour les deux concentrations d'alliage étudiées.

...

---

* Cette formule s'obtient en considérant que d est égal au rapport de la différence de température entre un point de la surface de la protubérance cellulaire de concentration C_s et celui de composition C_E (correspondant à la solubilité maximale) à la valeur du gradient dans le liquide G. Cette différence de température est égale à $(C_s - C_E)m/k$.

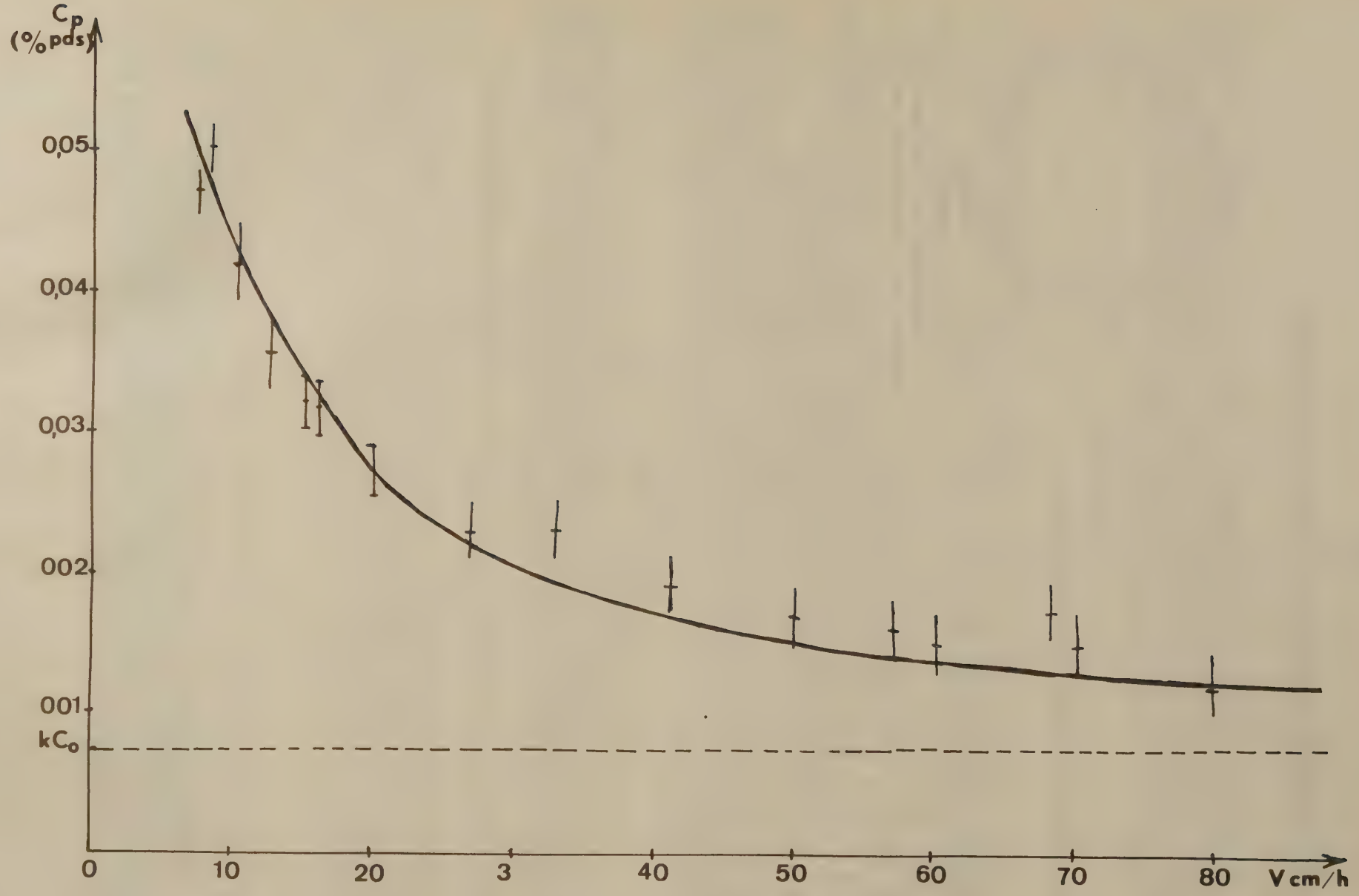
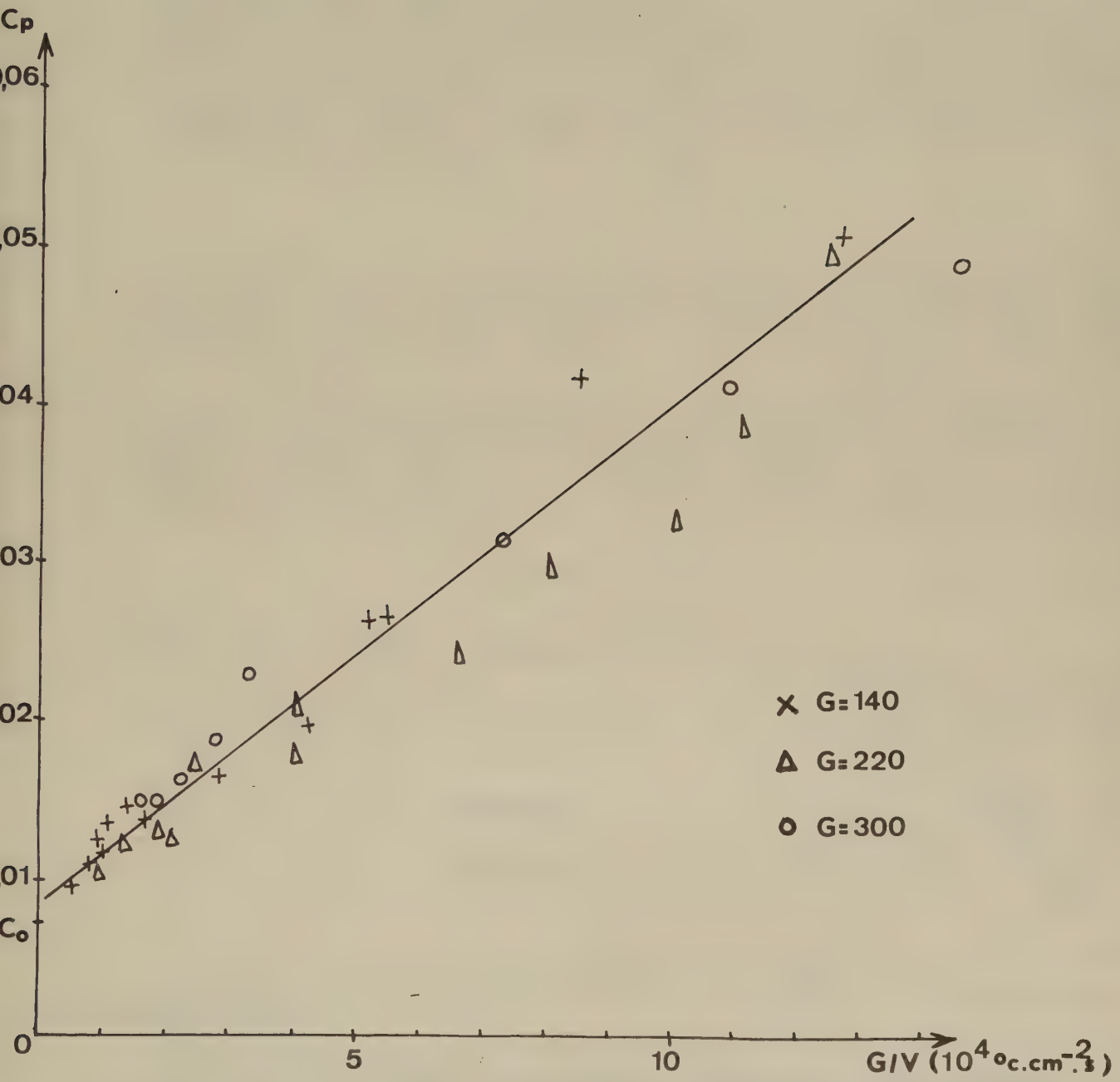


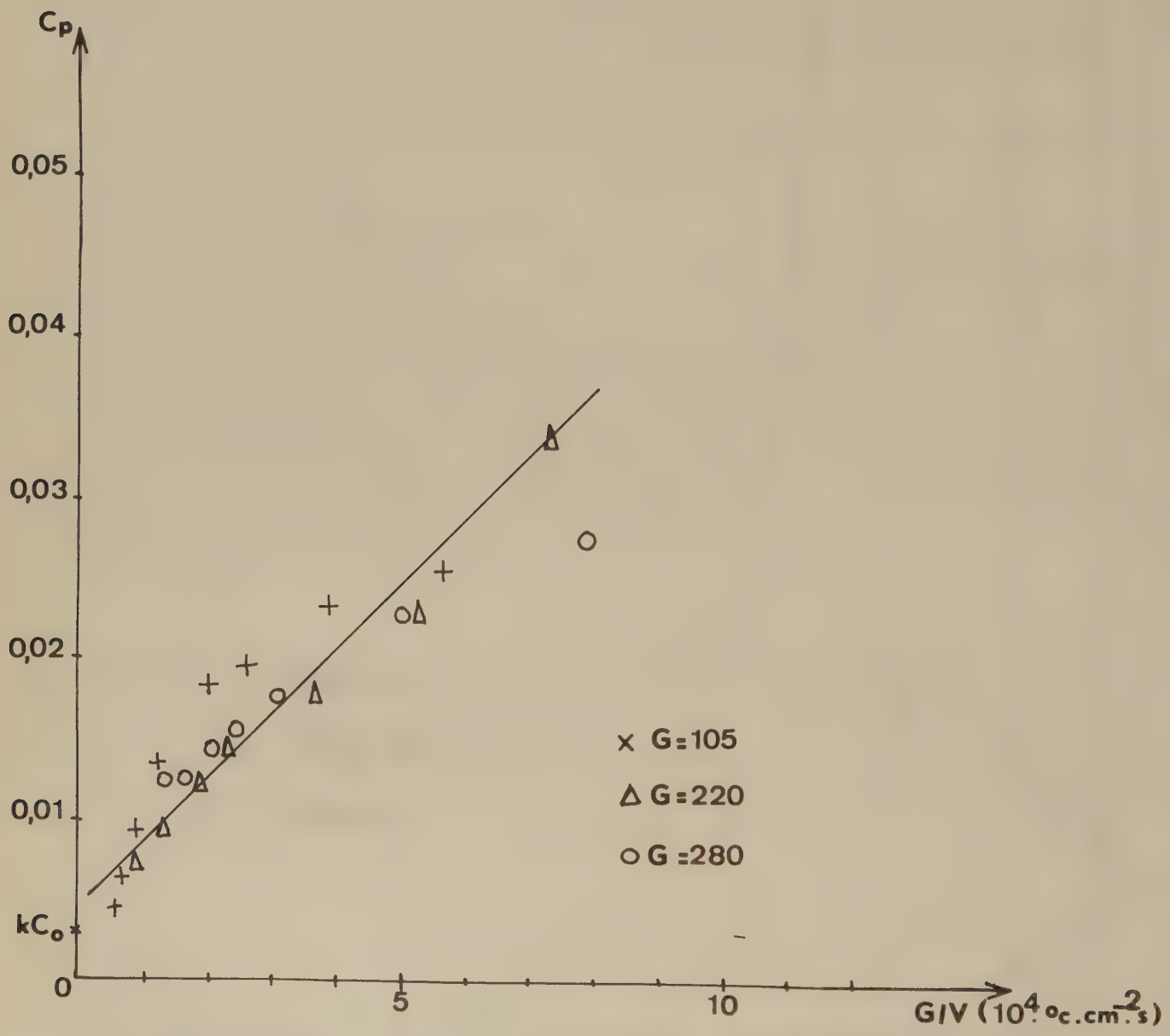
Figure 23

Teneur en fer C_p au centre des cellules en fonction de la vitesse de solidification V pour un alliage Al-Fe 0,22 % solidifié dans un gradient de 300° C/cm



Teneur en fer C_p (poids %) au centre des cellules en fonction de G/V avec un alliage Al-Fe 0,22 % pour trois valeurs du gradient dans le liquide

Figure 24



Teneur en fer C_p (poids %) au centre des cellules en fonction de G/V avec un alliage Al-Fe 0,10 % pour trois valeurs du gradient dans le liquide

Figure 25

Nous avons tracé (fig. 23) pour l'alliage de composition moyenne C_o égale à 0,22 % de fer la variation de C_p en fonction de V pour une valeur du gradient de 300° C/cm. Nous constatons une décroissance depuis une valeur proche de la solubilité maximale à l'état solide. Pour les valeurs de V élevées, la teneur C_p tend vers kCo. Cette constatation peut aussi être faite avec l'alliage 0,1 % de fer. Il semble que cette variation puisse assez bien se représenter par une relation de la forme

$$C_p = kCo + \frac{A}{V}$$

Nous avons cherché à étudier la dépendance du gradient thermique sur A. Pour cela nous avons tracé, pour chaque valeur de Co, les courbes C_p en fonction de G/V (fig. 24 - 25). Nous constatons que la variation de C_p en fonction de G/V est linéaire.

A partir des courbes expérimentales, nous pouvons calculer par régression linéaire les deux valeurs de la pente qui sont égales à $\frac{1}{2,3}$ 10^{-6} et $\frac{1}{2,9}$ 10^{-6} % par °C cm^{-2} s. La valeur de ces pentes est voisine et ne semble pas dépendre de la composition Co. La variation de Cp peut donc se représenter par une loi de la forme

$$Cp = kCo + B\ G/V$$

3°/ Calcul de la teneur à la pointe des protubérances

Nous allons, à partir du profil de concentration du soluté dans le liquide en avant des pointes de cellules, calculer la teneur dans le plan contenant ces pointes, en appliquant les lois de la diffusion.

Si nous nous plaçons dans un système à trois dimensions O x y z, O étant dans le plan contenant les extrémités des cellules et solidaire de l'une d'entre elles, la variation du flux de soluté dans un élément de volume liquide dx,dy, dz peut s'écrire (z étant la direction de solidification et la protubérance ayant une symétrie de révolution par rapport à cet axe) :

$$- D \left[2 \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} \right] - V \frac{\partial C_L}{\partial z}$$

D est le coefficient de diffusion à l'état liquide, supposé isotrope et V la vitesse de solidification. La conservation de la quantité de soluté entraîne que cette variation soit égale à la variation de concentration en fonction du temps $\frac{\partial C_L}{\partial t}$ dans l'élément de volume. Nous avons constaté expérimentalement que la teneur en soluté est constante à la pointe des cellules, donc la redistribution du soluté a lieu en régime permanent, $\partial C_L / \partial t = 0$, ce qui nous permet d'écrire :

$$+ D \left[2 \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} \right] + V \frac{\partial C_L}{\partial z} = 0$$

...

La solution générale de cette équation n'est pas simple. Dans l'hypothèse où la variation latérale de la concentration est très faible le terme $\frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2}$ peut être négligé. Ceci signifie qu'en avant des protubérances la composition d'une tranche de liquide est constante et ne dépend que de z. L'expression précédente devient alors :

$$D \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} + V \frac{\partial C_L}{\partial z} = 0$$

La solution de l'équation est de la forme :

$$C_L = A + B \exp\left(- \frac{V}{D} z\right)$$

Les constantes A et B peuvent être exprimées à l'aide de deux conditions aux limites :

$$\text{pour } z = 0 \quad C_L = C_p/k$$

$$z = \infty \quad C_L = C_o$$

L'équation devient alors :

$$C_L = C_o + (C_p/k - C_o) \exp\left(- \frac{V}{D} z\right)$$

Si l'on suppose que la protubérance cellulaire adapte sa forme pour juste éliminer la surfusion constitutionnelle dans le liquide, en avant de la protubérance, nous pouvons écrire :

$$\left(\frac{\partial C_L}{\partial z}\right)_{z=0} = \left[\frac{\partial C_L}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial z}\right]_{z=0} = G/m$$

En utilisant la valeur de C_L calculée précédemment et en appelant C_p sa valeur pour $z = 0$, cette condition permet d'obtenir la relation :

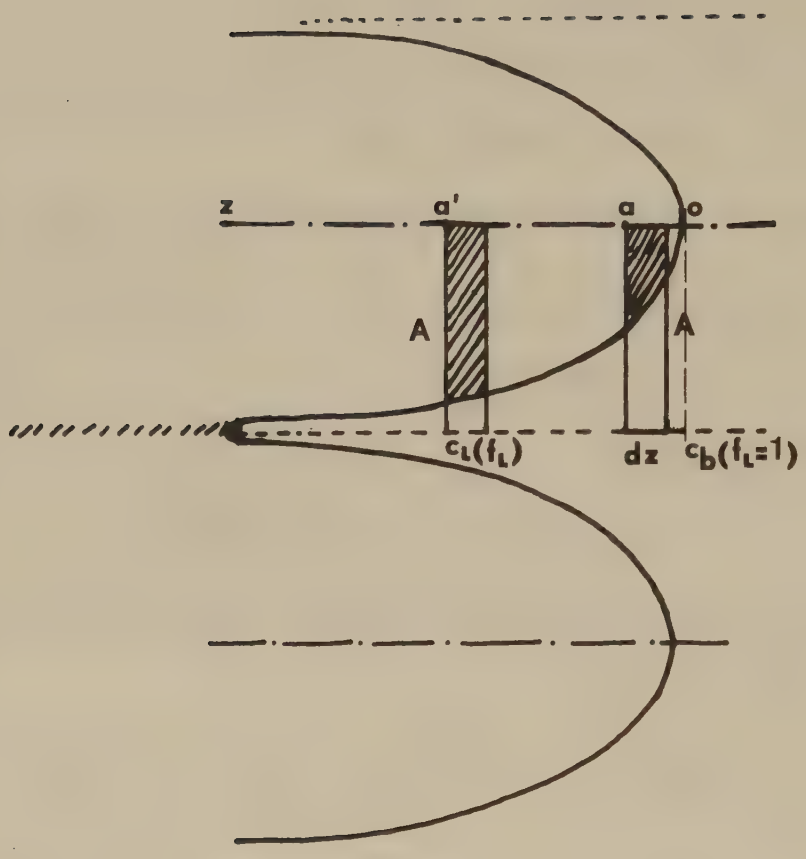
$$C_p = kC_o - k \frac{D}{m} \left(\frac{G}{V}\right)$$

Si nous comparons cette approximation à nos résultats expérimentaux, nous constatons la similitude de forme en remarquant que pour le système aluminium-fer, m est négatif, ce qui donne une fonction croissante de Cp en fonction de G/V.

D'autre part, en comparant les pentes calculées à partir des courbes expérimentales à la valeur théorique kD/m nous constatons, pour qu'il y ait identité, que la valeur du coefficient de diffusion pour le fer doit être de $3{,}6.10^{-5}$ cm^2 s^{-1} pour la concentration 0,22 % et de $4{,}2.10^{-5}$ cm^2 s^{-1} pour la concentration 0,10 %. La valeur que nous avons déterminée est de $3{,}7.10^{-5}$ cm^2 s^{-1}.

Nos résultats expérimentaux comparés à un modèle simple justifient notre hypothèse d'une absence de surfusion constitutionnelle du liquide dans le plan contenant les extrémités des protubérances cellulaires.

...



Structure cellulaire en croissance permanente

Figure 26

3e PARTIE - MODELE MATHEMATIQUE DE SOLIDIFICATION AVEC FRONT CELLULAIRE

Nous avons donc pensé, en raisonnant par continuité, que le liquide compris entre les protubérances solides devait se solidifier sans surfusion constitutionnelle. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons développé un modèle dû à BRODY et FLEMINGS (13) servant à décrire la solidification dendritique.

Nous supposons un front cellulaire formé de protubérances régulières en croissance permanente. La solidification se termine au fond des dépressions par le dépôt d'une phase eutectique lorsque la concentration du liquide intercellulaire est C_E.

La solidification est décrite en utilisant un petit volume A (fig.26) de section unité et d'épaisseur dz qui se déplace de a en a' au cours de la solidification. Celle-ci est unidirectionnelle, les isothermes étant des plans perpendiculaires à la direction de croissance.

Les hypothèses utilisées sont :

- équilibre à l'interface entre solide et liquide. Absence de surfusion cinétique ou de surfusion due à la courbure de l'interface.
- le liquide de l'élément de volume est homogène. Sa composition est $C_L(z)$.
- la diffusion dans le solide formé est négligeable.

Lorsque la fraction liquide f_L diminue d'une quantité df_L, le bilan de soluté dans l'élément de volume, en tenant compte du rejet de soluté dans la partie liquide et des flux de diffusion à travers les faces latérales de A, parallèlement à l'axe de solidification, s'écrit :

$$V f_L \, dC_L = - V.C_L (1 - k) df_L - df_L.D. \frac{\partial C_L}{\partial z} + f_L D \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} \quad (1)$$

D'autre part :

$$\frac{\partial C_L}{\partial z} = \frac{\partial C_L}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \quad (2)$$

La solidification ayant lieu sans surfusion constitutionnelle :

$\frac{\partial C_L}{\partial T}$ est égal à m dans tout le liquide intercellulaire,

$\frac{\partial T}{\partial z}$ représente G, gradient thermique dans la même zone.

Nous considérons que le gradient thermique G est constant dans l'intervalle de solidification, dont $\frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2}$ est nul.

...

En reportant dans l'équation différentielle précédente, nous obtenons :

$$f_L \, dC_L = - df_L \cdot \left[V \, C_L \, (1 - k) + \frac{DG}{m} \right]$$

soit en intégrant entre 0 et a' (fig. 26) :

$$f_L = \left[\frac{C_b \, (1 - k) + \frac{DG}{mV}}{C_L \, (1 - k) + \frac{DG}{mV}} \right]^{\frac{1}{1-k}} \qquad (3)$$

si C_b est la concentration du liquide dans le plan correspondant à la pointe des cellules.

Nous pouvons calculer la composition moyenne C_m (x) d'une tranche partiellement solidifiée (en annexe) :

$$Cm \, (z) = f_L \cdot C_L + (1 - f_L) \, \overline{Cs} \quad (4)$$

$\overline{Cs}$ étant la composition moyenne du solide de l'élément de volume. Elle s'obtient par intégration de 0 à 1 - f_L des compositions kC_L des différentes couches déposées.

C_L correspond à la composition de la partie liquide de la tranche considérée. Ces deux grandeurs, ainsi que f_L sont calculées dans l'annexe. Le calcul de (4) donne :

$$Cm \, (z) = C_b + \frac{DG}{mV} \cdot \left[1 - f_L \, (z) \right]$$

Quand la solidification est terminée ($f_L = f_E$), nous avons constaté expérimentalement que la composition moyenne d'une tranche est égale à C_o, d'où :

$$C_o = C_b + \frac{DG}{mV} \, (1 - f_E)$$

Cette relation nous donne la concentration C_b du liquide dans le plan passant par la pointe des cellules.

$$C_b = C_o - \frac{DG}{mV} \, (1 - f_E)$$

soit en introduisant la concentration du solide C_p à la pointe de la protubérance. ($C_p = k \, C_b$), nous obtenons :

$$C_p = kC_o - \frac{kDG}{mV} \, (1 - f_E)$$

...

Cette relation diffère de celle calculée au paragraphe 3 page 28, de la quantité $(1 - f_E)$ en facteur de $\frac{kDG}{mV}$. Les valeurs numériques du terme $(1 - f_E)$, calculées à partir de la formule (3) où l'on fait $C_L = C_E$ sont voisines de 0,9 dans le cas de nos expériences.

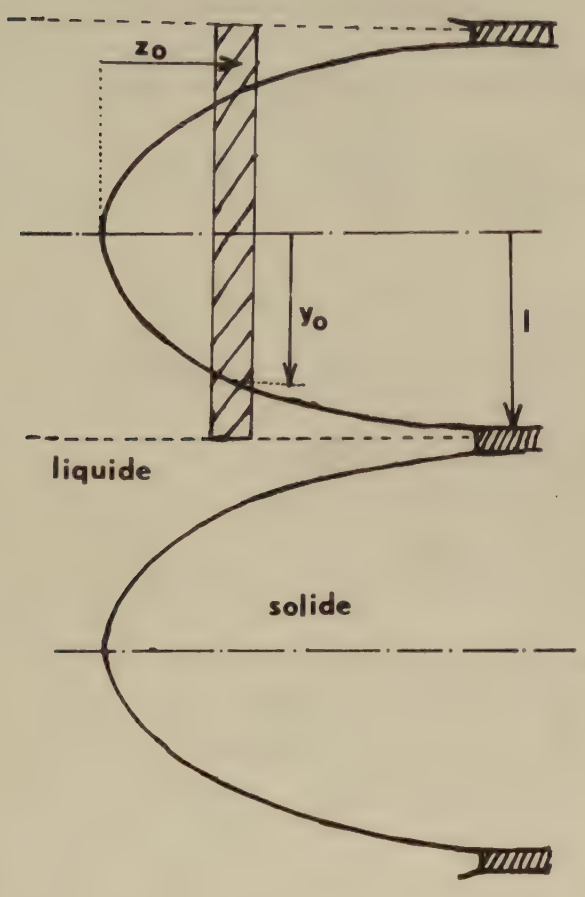
Dans le cas des aluminium-fer, l'écart entre les deux formules est faible et la différence ne peut être mise en évidence par les mesures expérimentales.

Compte tenu de cette restriction, nous pensons que nous vérifions l'hypothèse que la structure cellulaire permet une solidification sans surfusion constitutionnelle tant à l'extrémité des protubérances cellulaires que dans le liquide intercellulaire.

...

A N N E X E

CALCUL DE LA CONCENTRATION MOYENNE D'UNE TRANCHE SOLIDE-LIQUIDE



Soit une tranche solide-liquide de section cylindrique centrée sur l'axe de révolution de la protubérance cellulaire de rayon 1 . Elle est située à z_o de l'extrémité et sa partie solide est de rayon y_o .

La fraction solidifiée est $f_s = y_o/l$
donc $f_L = 1 - y_o/l$ (a)

La composition moyenne de la tranche est :

$$\overline{Cm}\ (z_o) = f_L\ C_L(z_o) + (1 - f_L)\overline{Cs}\ (z_o) \quad (b)$$

D'autre part nous avons calculé précédemment $\partial C/\partial n = G/m$ soit en intégrant

$$C_L(z) = G/m\ z + C_b \quad (c)$$

D'après l'équation générale (3) :

$$f_L = \left[\frac{(1-k)C_L + DG/mV}{(1-k)C_b + DG/mV}\right]^{\frac{1}{k-1}}$$

en utilisant (c) l'expression devient :

$$f_L = \left[1 + \frac{(1-k)G}{(1-k)m\ C_b + DG/V}\ z\right]^{\frac{1}{k-1}}$$

soit : $f_L = (1 + \alpha z)^{\frac{1}{k-1}}$ (d)

En utilisant (c) et (d), nous calculons $C_L(x_o)$, composition de la partie liquide :

$$C_L\ (z_o) = \frac{G}{m\alpha}\left[\left(f_L\right)^{k-1} - 1\right] + C_p$$

$$C_L\ (z_o) = -\ DG/mV(1-k) + \left(C_p - \frac{DG}{mV(1-k)}\right)f_L^{\ k-1} \quad (e)$$

La composition moyenne de la partie solide est égale à la valeur moyenne des compositions de chaque tranche déposée de 0 à y_o :

$$\overline{Cs} = \frac{1}{y_o}\int_o^{y_o} Cs\ (y)\ dy$$

$$Cs(y) = k\ C_L\ (y)$$

...

D'après (d), $Cs(y) = - \frac{kDG}{mV(1-k)} + k \left[C_b + \frac{DG}{mV(1-k)} \right] (1 - y/l)^{k-1}$

d'où après intégration :

$$\overline{Cs} = - k \frac{DG}{mV(1-k)} \frac{1}{y_o} \left(C_b + \frac{DG}{mV(1-k)} \right) \left(1 - y_o/l \right)^{k} - 1)$$

soit $$\overline{Cs} = \frac{C_b}{(1-f_L)} + \frac{DG}{mV(1-k)} \left(\frac{1}{1-f_L} + k \right) - \frac{C_b f_L^{k}}{(1-f_L)} - \frac{DG \cdot f_L^{k}}{mV(1-k)(1-f_L)}$$

d'où $\overline{Cm}(z) = f_L C_L + (1 - f_L) \overline{Cs}$

$$\overline{Cm}(z) = \frac{- DG}{mV(1-k)} f_L + \left[C_b + \frac{DG}{mV(1-k)} \right] f_L^{k} + C_b (1 - f_L^{k})$$
$$+ \frac{DG}{mV(1-k)} \left(1 - k(1 - f_L) - f^{k} \right)$$
$$= C_b + \frac{DG}{mV(1-k)} (1 - k)(1 - f_L)$$

et

$$\boxed{\overline{Cm}(z) = C_b + \frac{DG}{mV} (1 - f_L)}$$

CHAPITRE VI - CONCLUSION

Le but de cette étude était de connaître le mode de formation de la structure cellulaire et le mécanisme de ségrégation des impuretés.

Tous les stades expérimentaux avant la formation de la structure cellulaire ont été mis à profit pour augmenter notre connaissance des propriétés caractéristiques des éléments en solution dans l'aluminium :

- pendant le temps de mise en température du four de solidification, il se forme une zone intermédiaire entre liquide et solide qui a permis de vérifier la valeur des coefficients de partage du fer et du titane, respectivement égaux à 0,03 et 7,7,dans l'aluminium ;

- au cours de la solidification avec une interface plane pendant laquelle nous avons pu évaluer la valeur du coefficient de diffusion du fer et du titane dans l'aluminium liquide. Ils sont respectivement égaux à :

$$3{,}7 \pm 0{,}8.10^{-5}\ cm^2\ s^{-1} \text{ à } 658° \text{ et } 30 \pm 10.10^{-5}\ cm^2\ s^{-1} \text{ à } 663°\ C$$

Pour le cuivre dans l'aluminium nous avons trouvé la valeur

$$4{,}2 \pm 0{,}5.10^{-5}\ cm^2\ s^{-1}$$

Cette valeur est en accord avec celles publiées dans la littérature pour cet élément.

Lors de la formation de la structure cellulaire, nous avons mis en évidence une zone de transition pendant laquelle le front génère des sillons enrichis en soluté. Ceux-ci préfigurent des alignements d'eutectiques qui limiteront les domaines cellulaires. La concentration du solide C_t correspondant au début de cette déformation semble obéir à la loi :

$$C_t = -\frac{k}{1-k} \cdot \frac{DG}{mV}$$

La vérification expérimentale de cette loi n'est pas absolument rigoureuse.

...

A la fin de cette période transitoire, la concentration en soluté C_p dans le solide formé à la pointe des protubérances cellulaires, reste constante quelle que soit la distance solidifiée. Si l'on fait varier les paramètres de solidification (G,V), ou la concentration C_o , nous constatons que C_p peut s'exprimer par :

$$C_p = kC_o - k \frac{DG}{mV}$$

pour les alliages Al-Fe étudiés.

Cette loi signifie qu'il y a élimination de la surfusion constitutionnelle à la pointe des protubérances cellulaires.

Le développement d'un modèle théorique permet de montrer que cette conclusion reste vraie pour toute tranche de liquide, isotherme, comprise entre les protubérances solides.

La structure cellulaire permet donc une solidification à l'équilibre, par élimination de la surfusion constitutionnelle due au soluté dans le liquide en avant du front quand celui-ci est plan. Quand les protubérances cellulaires sont stabilisées dans le liquide, il n'y a plus de surfusion, ni en avant des protubérances, ni entre les protubérances.

BIBLIOGRAPHIE

1 - HANSEN
" Constitution of binary alloys " - Metallurgy and metallurgical engineering series, Mc Graw, Hill Book Co Inc, New York (1958) 2nd Ed. p. 90

2 - D. BRUNAUD, J. MORICEAU, M. WINTENBERGER
C. R. Acad. Sc. 272, p. 368, 25.01.1971

3 - J. W. RUTTER, B. CHALMERS
Canadian J. Phys. 31, 15 (1953)

W.A. TILLER, K.A. JACKSON, J.W. RUTTER, B. CHALMERS
Acta Met. 1, 7, p. 428 (1953)

D. WALTON, W.A. TILLER, J.W. RUTTER, W.C. WINEGARD
Trans. AIME, J. Metals 1023, sept, (1955)

4 - K. UEMURA
Testu to Hagane, 1939, 25, 24

5 - G.S. COLE
Trans. AIME 239, 1237, sept. (1967)

G.S. COLE, W.C. WINEGARD
J. Inst. Metals 93, 153 (1964/65)

6 - J. MORICEAU
Rapport Péchiney CRV n° 10 043, mars 1969

7 - J. PHILIBERT

3 rd Int. symposium X ray optics and microanalysis, Stanford (1962) p. 379

Met. Corr. Ind. 465, 157 (1964)

" L'analyse quantitative en microanalyse " - publication de l'IRSID, fév. 1965

8 - J. HENOC, F. MAURICE, A. KIRIANENKO
Rapport CEA R 2 421 (1964)

9 - J. BLETTRY
Thèse, Fac. Sc. Orsay (1968)

10 - BETHE
Proc. Amer. Phil. Soc. 78, p. 573

11- V.G. SMITH, W.A. TILLER, J.W. RUTTER
Canad. J. of Physic, 1955, 33, 723

12 - R.P. SHARP, A. HELLAWELL
J. of Crystal. Growth, (1970), 6, 253

13 - H.D. BRODY, M.C. FLEMINGS
Trans. AIME (1966), 236, 616

Vu,

GRENOBLE, le

Le Président du Jury

E. BONNIER

Vu et permis d'imprimer,

GRENOBLE, le

Le Président de l'Université Scientifique
et Médicale

M. SOUTIF